



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Departamento de Química Inorgânica

***Polimerização de metacrilato de metila utilizando um
complexo dicetimínico de samário(III) como catalisador***

**FÁBIO FABRI
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ORIENTADOR: ULF FRIEDRICH SCHUCHARDT
CO-ORIENTADORA: WANDA DE OLIVEIRA (IQ-USP)**

CAMPINAS, FEVEREIRO DE 2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

F114p	Fabri, Fabio. Polimerização de metacrilato de metila utilizando um complexo dicetimínico de samário(III) como catalisador / Fabio Fabri. -- Campinas, SP: [s.n], 2006. Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt. Co-Orientadora: Wanda de Oliveira. Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Polimerização. 2. Poli(metacrilato de metila). 3. Catálise. 4. Samário. I. Schuchardt, Ulf Friedrich. II. de Oliveira, Wanda. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.
-------	--

Título em inglês: Polymerization of methyl methacrylate using a diketimine samarium(III) complex as catalyst

Palavras-chaves em inglês: Polymerization, Poly(methyl methacrylate), Catalysis, Samarium

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Ulf Friedrich Schuchardt (Orientador), Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior (IQ-UFRGS), José Augusto Rosário Rodrigues (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 23/02/2006

Dedico este trabalho a meus pais, Teresa e Antonio, a quem devo a vida e minha formação moral. Meu reconhecimento e gratidão pela paciência, compreensão e apoio durante toda esta jornada da vida.

"Nada lhe posso dar que não exista em você mesmo. Não posso abrir-lhe outro mundo além daquele que há em sua própria alma. Nada lhe posso dar, a não ser a oportunidade, o impulso, a chave. Eu o ajudarei a tornar visível o seu próprio mundo, e isso é tudo."

Hermann Hesse

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Antonio e Teresa, que sempre me incentivaram com seus conselhos e sabedoria.

Ao Ulf que, além de ter sido meu orientador, tornou-se também meu amigo e proporcionou um dos melhores ambientes de trabalho que poderia ter.

À Wanda, minha co-orientadora, que me ajudou muito nesse trabalho e a Alessandra, também pela ajuda.

A minha irmã e meu cunhado, Cássia e Alaércio, pelo apoio, amizade e ajuda ao longo da minha vida.

Aos meus amigos do Phoenix, Camila, Chiquinho, Jordan, Pinhal, Rafael, Jean, Bob, Letícia, Pipoca, Marisa, Ícaro, Leandro, Vera, Angélica, Vinhado, Roberto e Renato, por toda a ajuda e pelos momentos de descontração e grandes festas do grupo.

Aos meus amigos de graduação, Thais, Bob, Jean, Carlão, Fabrício, Ruy, Jilian, Lílian (Padula e Ashidani), Betinho, Danilo e a todos os meus amigos do tempo da All química que apesar de muitos deles eu ver tão pouco, são pessoas que eu ainda mantenho contato e sei que são meus amigos.

Um agradecimento especial para o Roberto (Bob) e Jean pelas conversas, troca de experiências, trabalhos em conjunto e por todas as coisas que vocês me ensinaram.

Outro agradecimento em especial para o Chiquinho e a Camila pela amizade e pelas “barcas”.

À FAPESP pelo suporte financeiro e a INB pela doação do óxido de samário.

CURRÍCULO ACADÊMICO

Formação acadêmica

Graduação: Bacharelado em Química

Instituição: Instituto de Química/UNICAMP

Conclusão: Dezembro de 2003

Trabalhos apresentados em Congresso

Resumos simples em anais de eventos

- 1 FABRI, Fabio; RODRIGUES, José Augusto Rosário; CAZETTA, Tarcila; da CONCEIÇÃO, Gelson José Aparecido. "Redução de 2-Aroilacetatos de Etila por *Saccharomyces cerevisiae*" In: 25ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002, Poços de Caldas - MG. Anais da 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2002.
- 2 FABRI, Fabio; RODRIGUES, José Augusto Rosário. "Reduções Microbiológicas de Benzoilacetatos" In: X CONGRESSO INTERNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2002, Campinas. 2002. CD de Resumos do X Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP. 2002.

Trabalhos completos em anais de eventos

- 1 FABRI, Fabio; Muterle, Roberto Bineli; Paulino, Ícaro Sampaio; de Oliveira, Wanda; Schuchardt, Ulf. "Síntese de um complexo diimínico de samário(III) e sua aplicação na polimerização de metacrilato de metila" In: 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE E 3º CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, Foz do Iguaçu – PR, Livro de Resumos, 2005
- 2 FABRI, Fabio; Muterle, Roberto Bineli; de Oliveira, Wanda; Schuchardt, Ulf. "Synthesis of a samarium diketiminate and a samarocene complex and their use in the polymerization of methyl methacrylate" In: 12th INTERNATIONAL SYMPOSIUM IN THE RELATION BETWEEN HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS CATALYSIS, Firenze - Itália, Book of Abstracts, 2005.

Trabalhos Publicados ou submetidos para Publicação

- 1 FABRI, Fabio; Muterle, Roberto Bineli; de Oliveira, Wanda; Schuchardt, Ulf. "Half-sandwich Samarium(III) Diketiminato Bromide as a Catalyst for Methyl Methacrylate Polymerization" *Polymer*, submetido.

Polimerização de metacrilato de metila utilizando um complexo dicetimínico de samário(III) como catalisador.

Autor: Fábio Fabri

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Wanda de Oliveira (IQ-USP)

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 – CEP 13083-970 – Campinas, SP

Resumo

O complexo de samário(III), CpSm(DIPPh)Br , foi sintetizado a partir do brometo de samário(III) utilizando como ligantes o ânion ciclopentadienil (Cp) e o ânion β -dicetimínico 2-(2,6-diisopropilfenil)aminopent-2-en-4-(2,6-diisopropilfenil)imino, (DIPPh). O complexo foi caracterizado através de espectroscopia na região do visível, espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) para determinação do metal e argentimetria para determinação do brometo. O complexo foi testado na polimerização de metacrilato de metila, a partir do sistema catalítico gerado com a adição de butil-lítio na razão molar butil-lítio/complexo = 2. Foram realizados ensaios para estudar a influência da razão monômero/catalisador, temperatura, bem como um estudo da dependência do tempo na polimerização. As condições ótimas de polimerização encontradas foram: temperatura de reação = 0 °C; razão monômero/iniciador = 100 e tempo de reação de 1 h. Os polímeros foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C (RMN), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), Cromatografia de permeação em gel (GPC), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Foram obtidas conversões de até 96 % e polímeros com massa molar (M_n) da ordem de 25000 g mol^{-1} , polidispersividade < 1,4. Finalmente, foi observado que um aumento da razão molar monômero:catalisador promove um aumento da estereosseletividade, produzindo polímeros com até 66 % de isotaticidade.

Palavras chaves: Polimerização; Poli(metacrilato de metila); Catálise; Samário;

Ligantes dicetimínicos; Ânion ciclopentadienílico.

Polymerization of methyl methacrylate using a diketimine samarium(III) complex as catalyst.

Author: Fábio Fabri

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Co-supervisor: Prof^a. Dr^a. Wanda de Oliveira (IQ-USP)

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 – CEP 13083-970 – Campinas, SP

Abstract

The samarium(III) complex, $\text{CpSm}(\text{DIPPh})\text{Br}$, was synthesized from samarium(III) bromide using cyclopentadienyl (Cp) and 2-(2,6-diisopropylphenyl)aminopent-2-en-4-(2,6-diisopropylphenyl)imine, (DIPPh), as ligands. The complex was characterized by UV-vis spectroscopy, atomic emission spectroscopy by induced coupled plasma to determine the metal content and argentimetry to determine de bromide content. The complex was tested in the polymerization of methyl methacrylate using the catalytic system generated by addition of butyl lithium at a butyl lithium/complex molar ratio of two. Essays were carried out to investigate the influence of monomer/catalyst molar ratio, temperature, and time dependence of the polymerization. The best conditions found for the polymerization of methyl methacrylate were: temperature of reaction: 0°C; monomer/catalyst molar ratio: 100 and time of polymerization: 1 h. The polymers were characterized by ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Conversions of up to 96 % and molar masses (M_n) in order of $25,000 \text{ g mol}^{-1}$ were obtained, with molar mass distributions lower than 1.4. An increase of the monomer/catalyst molar ratio was observed to promote an increase of the stereoselectivity, producing polymers with isotacticity of 66 %.

Keywords: Polymerization; Poly(methyl methacrylate); Catalysis; Samarium; Diketiminic ligands; Cyclopentadienyl anion.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	XII
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE FIGURAS	XIV
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Terras Raras.....	2
1.1.1. Histórico	2
1.1.2. Propriedades Químicas	5
1.1.3. Aplicações.....	7
1.2. Organolantanídeos.....	9
1.3. β -Dicetiminatos.....	12
1.3.1. Complexos β -dicetimínicos de lantanídeos	17
1.4. Poli(metacrilato de metila) (PMMA).....	20
1.4.1. Propriedades térmicas e taticidade.....	21
1.4.2. Polimerização do metacrilato de metila por complexos metálicos	24
2. OBJETIVOS	30
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	32
3.1. Aspectos Gerais.....	33
3.2. Tratamento dos solventes e do metacrilato de metila	33
3.3. Equipamentos utilizados para caracterização	34
3.4. Síntese do ligante 2-(2,6-diisopropilfenil)aminopent-2-en-4-(2,6-diisopropilfenil)imina, DIPPh-H	36
3.5. Síntese do brometo de samário(III) anidro.....	37
3.6. Síntese do complexo ciclopentadieneto-samário(III) nitrogenado.....	38
3.7. Polimerização de metacrilato de metila	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1. Síntese de brometos de lantanídeos anidros.....	41
4.2. Síntese e Caracterização do Ligante	41
4.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	42
4.2.2. Uv-vis do ligante DIPPh-H.....	43
4.2.3. Análise elementar	43
4.2.4. Análise de RMN de ^1H	44
4.2.5. Análise de RMN de ^{13}C	45

4.3. Síntese e Caracterização do Complexo de Samário.....	46
4.3.1. Solvente	46
4.3.2. Estequiometria de reagentes	46
4.3.3. Ordem de adição	47
4.3.4. Espectroscopia na região do UV-vis.....	48
4.3.5. Espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES) e análise de brometo	50
4.4. Polimerização do metacrilato de metila.....	50
4.4.1. O efeito da temperatura.....	52
4.4.2. Dependência do Tempo.....	54
4.4.3. Espectroscopia na região do infra-vermelho	55
4.4.4. Análise de ressonância magnética nuclear de ^{13}C	56
4.4.5. Análise termogravimétrica, TGA.....	57
4.4.6. Calorimetria diferencial de varredura, DSC	58
5. CONCLUSÕES.....	60
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

LISTA DE ABREVIATURAS

BuLi	= Butil lítio
Cp	= Ciclopentadienil
DIPPh-Li	= <i>2-(2,6-diisopropilfenil)aminopent-2-en-4-(2,6-diisopropilfenil)imino lítio</i>
DIPPh-H	= <i>2-(2,6-diisopropilfenil)aminopent-2-en-4-(2,6-diisopropilfenil)imina</i>
DSC	= Calorimetria diferencial de varredura
FTIR	= Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier
GPC	= Cromatografia de permeação em gel
mm	= Isotático
MMA	= Metacrilato de metila
Mn	= Massa molar em número
mr	= Atático
Mw	= Massa molar em massa
PMMA	= Poli(metacrilato de metila)
RMN	= Ressonancia magnética nuclear
rr	= Sindiotático
Tg	= Temperatura de transição vítrea
TGA	= Análise termogravimétrica
THF	= Tetraidrofurano
UV-vis	= Ultravioleta-visível

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descoberta dos metais de terras-raras.	3
Tabela 2. Temperatura de transição vítrea do PMMA com diferentes taticidades.	22
Tabela 3. Dados de polimerização dos catalisadores desenvolvidos por Yasuda	26
Tabela 4. Comparação dos catalisadores 14- 22.....	28
Tabela 5. Iniciadores aniônicos.....	29
Tabela 6. Quadro da ordem de adição dos reagentes para a síntese do complexo.	48
Tabela 7. Relação molar dos reagentes utilizados.....	47
Tabela 8. Análises do teor de samário e brometo no complexo sintetizado.....	50
Tabela 9. Efeito da razão molar monômero/catalisador, [M/C], sobre a polimerização do metacrilato de metila.	52
Tabela 10. Efeito da temperatura sobre a polimerização do metacrilato de metila.	53
Tabela 11. Comparação entre a transição vítrea estimada e o valor real.	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação dos orbitais f (esquerda) e a distribuição espacial dos orbitais (direita)	5
Figura 2. Ligante β -dicetimínico.	12
Figura 3. Tipos possíveis de coordenação de ligantes dicetimínicos.	13
Figura 4. Alguns complexos metálicos tetraédricos.	14
Figura 5. Complexos de cobalto tetraédrico (1) e quadrado-planar (2)	14
Figura 6. Complexos com a configuração do tipo B	15
Figura 7. Representação dos orbitais moleculares do ligante β -dicetimínico.....	15
Figura 8. Complexo ativo na polimerização de ϵ -caprolactona, hexilisocianato e metacrilato de metila.	18
Figura 9. Complexos ativos na polimerização de metacrilato de metila ($Ar' = 2,6$ diisopropilfenil, $ArO = 2,6$ -tercbutil-4-metil-fenol).....	18
Figura 10. Complexos ativos na polimerização por abertura de anel, onde $Ln = Y, La, Nd$ e Sm e $Ar = 2,6$ -diisopropilfenil.	19
Figura 11. Complexos de lantanídeos com cloro em ponte $Ln = Sm$ e Yb , $Ar = 2,6$ -dimetilfenil.	19
Figura 12. Estrutura do metacrilato de metila, MMA.	20
Figura 13. Ilustração das possíveis taticidades do PMMA.	21
Figura 14. Mecanismo de degradação do PMMA.	23
Figura 15. Comparação do mecanismo de polimerização para complexos de $Sm(III)$ e $Zr(IV)$	25
Figura 16. Complexos desenvolvidos por Yasuda	26
Figura 17. Complexos ativos na polimerização isotática de MMA.	26
Figura 18. Complexos ativos na polimerização sindiotática de MMA.....	27
Figura 19. Catalisadores desenvolvidos por Yao e colaboradores, $Ar' = 2,6$ -diisopropilfenil.....	27
Figura 20. Catalisadores desenvolvidos por Ihara e colaboradores.....	28
Figura 21. Complexo $CpSm(DIPPh)Br$	31
Figura 22. Síntese do ligante	36

Figura 23. Fluxograma da preparação dos sais de lantanídeos anidros.....	38
Figura 24. Reação de complexação do brometo de samário(III).....	38
Figura 25. Esquema de síntese da β -dicetimina	42
Figura 26. Espectro de Infravermelho do Ligante neutro	42
Figura 27. Espectros de Uv-vis para acetilacetona, 2,6-diisopropilanilina e o ligante dicetimínico.	43
Figura 28. Espectro de ressonância de ^1H do ligante neutro.	44
Figura 29. Espectro de ressonância de ^{13}C do ligante neutro.....	45
Figura 30. Espectros de absorção dos ligantes e complexos durante a síntese.....	49
Figura 31. Conversão (●) e atividade (▲) em função da razão molar monômero/catalisador	51
Figura 32. Conversão (▲) e massa molar do polímero (■) em função da temperatura..	53
Figura 33. Dependência do tempo na polimerização do metacrilato de metila	54
Figura 34. Espectro da região do infra-vermelho do PMMA.....	55
Figura 35. Espectro de RMN de ^{13}C da região da $\alpha\text{-CH}_3$ de uma amostra de PMMA...	56
Figura 36. Termograma do poli(metacrilato de metila), sob atmosfera oxidante e uma taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$	57
Figura 37. Termograma do poli(metacrilato de metila).....	58

1. Introdução



*La libertad, Sancho, es uno de los más preciosos dones que a los hombres dieron los
cielos*

Miguel de Cervantes, “Don Quijote de la Mancha”

1.1. Terras Raras

Os elementos conhecidos como lantanídeos ou elementos das terras-raras, de números atômicos 57 a 71, entre os quais se incluem o ítrio (número atômico 39) e o escândio (número atômico 21), constituem uma família com propriedades físicas e químicas extremamente semelhantes.

Encontrados principalmente nas areias monazíticas, a expressão terras raras é imprópria para designar estes elementos, que receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos em forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras. Além da expressão “terras” não ser apropriada à denominação de tais elementos, a expressão “raras” também não está de acordo, pois os lantanídeos são mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) do que muitos outros elementos. Por exemplo, os elementos túlio (0,2 ppm) e lutécio (0,75 ppm), que são as terras raras menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes do que prata (0,07 ppm) e bismuto (0,008 ppm)^{1, 2}

Ocorrem geralmente juntos na natureza. A sua separação, com a obtenção de espécies relativamente puras, oferece grande dificuldade, mas é perfeitamente possível em nossos dias. Tal fato permitiu estudá-los isoladamente, procurando, porém, correlacionar as suas propriedades.

1.1.1. Histórico

A história dos minerais das terras-raras começou em 1751, quando o mineralogista sueco Cronstedt descreveu um novo mineral contendo terras-raras, que cinquenta anos mais tarde recebeu o nome de cerita. Entretanto, durante este mesmo período, foi descoberto em Ytterby, na Suécia, um novo mineral, no qual o químico finlandês Gadolin, em 1794, observou a existência de novas terras (misturas de óxidos, que recebeu o nome de gadolinita). Apesar da cerita ter sido o primeiro dos minerais de terras-raras a ser descoberto, foi na gadolinita que novos elementos foram

reconhecidos. Saliente-se que desde a descoberta de cerita até o isolamento do lutécio, decorreram 156 anos.³

Durante o século XIX, um número considerável de minerais contendo lantanídeos foram descobertos e isolados. As quantidades de TR observadas, entretanto, foram tão pequenas que o nome “TR” aplicado aos novos óxidos descobertos era muito bem justificado. Até o fim do século XIX supunha-se que os minerais eram encontrados em apenas em algumas poucas localidades espalhadas na Escandinávia. A Tabela 1 apresenta um resumo da descoberta dos elementos de terras-raras, contendo o descobridor, o ano, a origem do nome e abundância.

Tabela 1. Descoberta dos metais de terras-raras.

Nome	Descobridor	Ano	Origem do nome	Abundância (ppm)
Lantânio (La)	Mosander	1839	Do grego “Escondido”	18,3
Cério (Ce)	Mosander	1839	Planetóide Ceres	46,1
Praseodímio (Pr)	Von Welsbach	1885	Do grego “Gêmeo Verde”	5,53
Neodímio (Nd)	Von Welsbach	1885	Do grego “Gêmeo Novo”	23,9
Promécio (Pm)	Marinsk e Glendenin	1947	Do grego “Prometheus”	$4,5 \times 10^{-20}$
Samário (Sm)	Demarcay	1901	Mineral Samarskita	6,47
Európio (Eu)	Demarcay	1901	Homenagem Europa	1,06
Gadolínio (Gd)	Boisbaudran	1886	Quím. Francês Gadolin	6,36
Térbio (Tb)	Delafontaine e Marignac	1878	Cidade de Ytterby	0,91
Disprósio (Dy)	Boisbaudran	1876	Do grego “Difícil Acesso”	4,47
Hólmio (Ho)	Cleve	1879	Homenagem Estocolmo	1,15
Érbio (Er)	Cleve	1879	Cidade de Ytterby	2,47
Túlio (Tm)	Cleve	1879	Lenda de Thule	0,20
Ítérbio (Yd)	Marignac	1878	Cidade de Ytterby	2,66
Lutécio (Lu)	Urbain	1907	Homenagem Paris	0,75

Em 1885, Dr. C. A. Von Welsbach anunciou a aplicação das TR na fabricação de camisas de lampiões a gás. Utilizava os seus óxidos e os de zircônio nas camisas dos lampiões. Logo após, houve uma grande demanda da matéria prima e todos os centros importantes de mineração na América e Europa se ocuparam de tais minerais e se descobriu que os metais chamados de TR eram largamente distribuídos na natureza.

Quatro períodos importantes balizaram a indústria mundial da terras-raras:⁴

- **1885** - Início da produção em larga escala, sendo matéria-prima, as areias monazíticas do litoral brasileiro. O Brasil tornou-se o maior produtor mundial, posição que manteve até 1915, quando passou a alternar essa posição com a Índia durante 45 anos.
- **1960** - Os EUA assumem a liderança da produção mundial com outro tipo de mineral: a bastnasita de Mountain Pass.
- **1970** - Nesta década a Austrália passa a produzir mais de 50% do total mundial de monazita.
- **1980** - Nos anos 80, a China surge como um gigante no comércio de terras-raras, tanto pelas reservas como pelo volume de produção da sua jazida de Bayan Obo.

O Brasil, que no período de 1889 até 1960 tinha acumulado metade da produção mundial de terras-raras, passou para uma modesta participação de apenas 2,5%, e em 1993 sua única usina de produção, a Nuclemom, foi desativada e extinta. Para reverter esta situação foi criada em 1988 a INB - Indústrias Nucleares do Brasil S/A, a qual na sua Unidade Industrial de Caldas/MG modificou suas instalações e construiu uma planta nova para produção de 130 ton/mês de cloreto de lantânio e 30 ton/mês de hidróxido de cério a partir do processamento químico da monazita.

1.1.2. Propriedades Químicas

As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes; isto é uma consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1 - 14$). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ e através desta, observar-se os orbitais 4f na Figura 1, à esquerda.^{2, 3}

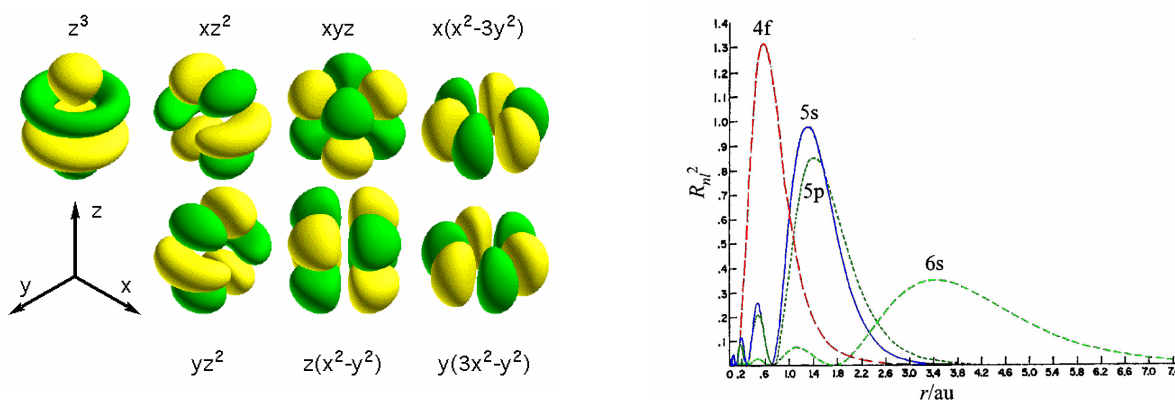


Figura 1. Representação dos orbitais f (esquerda) e a distribuição espacial dos orbitais (direita)

Dos estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de terras raras, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. O estado de oxidação (2+), embora notado para todos os elementos nos haletos binários, é pouco comum em solução e em complexos, devido à fácil oxidação para o estado de oxidação (3+). O único lantanídeo no estado de oxidação (4+) que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon Ce^{4+} , podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante.^{2, 3}

Nos compostos com íons trivalentes, os orbitais 4f estão localizados na parte

interna do átomo e são totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, têm extensão radial limitada, como representado à direita da Figura 1, e não participam das ligações, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes. Devido a isso, os íons lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico, ou seja, os efeitos eletrônicos são bem menos importantes na estabilidade e estrutura de compostos de metais do bloco f do que dos blocos d e p. A regra dos 18 elétrons não se aplica a esses elementos. Os complexos de lantanídeos mais estáveis são aqueles em que o ligante é volumoso e pode saturar a esfera de coordenação por efeitos estéricos.^{2, 5}

Uma importante característica dos elementos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica, uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f. Assim, é observada uma mudança na química dos íons lantanídeos. Por exemplo, como consequência dessa contração, a acidez de Lewis dos elementos aumenta ao longo da série e esta diferença de acidez é responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos ao longo da série.²

Com relação ao arranjo espacial, os íons Ln^{3+} são bastante diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons Ln^{3+} são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns.³

Os lantanídeos são classificados de acordo com os conceitos de Pearson⁶ como ácidos duros; por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio e nitrogênio como átomos doadores.

A maioria dos íons Ln^{3+} é paramagnética, as exceções são os íons Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} , que são diamagnéticos.

1.1.3. Aplicações

As primeiras aplicações das terras raras datam de 100 anos após a descoberta das primeiras terras raras (Y e Ce), aproximadamente em 1800. A história industrial desses elementos iniciou-se com o desenvolvimento por Carl Auer von Welsbach de um dispositivo de muito sucesso na época, que melhorou a iluminação artificial: as camisas de lampiões a gás. Dessa indústria surgiu como subproduto o “mischmetal”, que é uma liga obtida fazendo-se a eletrólise do cloreto da mistura de terras raras a $\approx 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizado para a confecção de pedras de isqueiros e aplicado em metalurgia.⁷

Cério é empregado na indústria de vidro durante o polimento e na descoloração do mesmo. Na coloração de vidro, a mistura Ce/Ti é utilizada para dar a coloração amarela, Nd/Se ou Er para coloração rósea, Nd a coloração azulvioleta e Pr a cor verde.⁸ Uma das aplicações das terras raras que vem crescendo bastante nos últimos anos é a confecção de ímãs permanentes, comumente os de formulação SmCo_5 e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, sendo o último destes o ímã permanente com maior campo magnético específico que se conhece.⁹

As aplicações baseadas na luminescência das terras raras têm alcançado uma posição importante na sociedade moderna. São usadas em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores, detecção de radiação (raios- γ e elétrons),^{10, 11} Na fabricação de lasers. os íons terras raras constituem o meio ativo que é responsável pela luz laser e os mais utilizados como meio ativo são Er^{3+} , Nd^{3+} e Ho^{3+} e cada tipo de meio ativo resulta em luz laser de comprimento de onda específico.^{12, 13} Na área biológica, comumente são utilizados como sondas espectroscópicas, agentes de contraste em RMN, devido às suas propriedades magnéticas,¹⁴ e até mesmo como anticoagulantes.¹⁴

Catálise

Até os anos 1980, uma das maiores aplicações das terras raras era em catálise, onde são usadas geralmente na forma de óxidos.¹⁵ Estes têm sido extensivamente investigados como co-catalisadores em aplicações comerciais, pois sua adição ao material catalítico melhora a atividade, seletividade e aumenta a estabilidade térmica do mesmo. Por exemplo, as terras raras são usadas no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos e, principalmente, no tratamento de emissões automotivas e em processos de craqueamento do petróleo (estabilização de zeólitas)^{16, 17}

Direcionando um comentário no foco deste trabalho, a química de organolantanídeos testemunhou um crescimento espetacular nas duas décadas passadas.^{18,19} Neste desenvolvimento, o projeto e a aplicação de complexos organolantanídicos como catalisadores para a polimerização e síntese orgânica ocuparam um lugar especialmente importante.²⁰ Propor alterações na estrutura dos ligantes para modificar as propriedades dos complexos foi uma estratégia importante para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes ou mais seletivos. Não tão distante, a química dos organolantanídeos foi dominada principalmente pelos metallocenos que carregam dois ligantes ciclopentadienílicos substituídos ou não-substituídos. Existe um ímpeto na busca para que os novos sistemas estendam a química dos lantanídeos além do domínio tradicional dos metallocenos. Com este intuito, sistemas de vários ligantes mono- ou polidentados foram examinados como uma alternativa para, ou além, do ligante ciclopentadienílico.²¹

1.2. Organolantanídeos

A química organometálica é uma das áreas mais interessantes e importantes na qual participa a química inorgânica. A sua esfera de interesse engloba todos os compostos no qual um metal se liga através de um átomo de carbono a uma molécula orgânica, a um radical ou a um íon orgânico.

O maior avanço na química organometálica ocorreu após a descoberta do ferroceno $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, em 1952¹⁸, e outros complexos “sanduíches” na segunda metade do século vinte, como o niqueloceno, o cromoceno e o rutenoceno.^{22, 23}

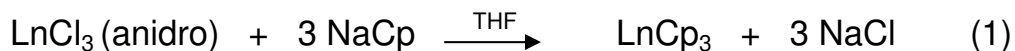
Historicamente os elementos lantanídeos têm recebido menos atenção na química organometálica do que os elementos de transição, por vários fatores, entre eles:

- a questão da abundância dos elementos lantanídeos.²⁴
- sistemas organometálicos experimentais usando terras raras são mais difíceis que para os metais de transição, uma vez que todos os organolantanídeos são extremamente sensíveis ao ar e à umidade.
- o estado de oxidação +3 é o mais característico desses elementos, em contraste com a variedade de números de oxidação para os metais de transição.²⁵
- a química dos compostos organolantanídeos tem caráter predominantemente iônico quando comparada com a química dos compostos organometálicos dos metais de transição.²⁶

A primeira indicação da existência de compostos organolantanídeos foi fornecida pela observação que o radical metila reage com lantânio.²⁷

O primeiro complexo organometálico bem caracterizado do íon lantanídeo é a espécie $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln}]$, preparado em 1954 por Wilkinson e Birmingham²⁸, como parte de

uma investigação mais ampla de complexos contendo o ânion Cp^- , pela reação dos respectivos cloretos com NaCp em tetraidrofurano, de acordo com a equação (1).



$\text{Ln} = \text{Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Yb}$

Muita pesquisa na química dos compostos organolantanídeos foi similarmente estimulada mais pelo interesse nos ligantes envolvidos do que pelos metais. De fato, somente recentemente grupos de pesquisadores se concentraram nos elementos lantanídeos com a intenção de desenvolver especificamente a química organometálica desses elementos.

Complexos organolantanídeos foram comparados mais aos organometálicos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos do que aos complexos de metais de transição, uma vez que a química dos lantanídeos tradicionalmente tem sido considerada iônica. A evidência experimental clássica para esse caráter iônico foi que o complexo $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{-Ln}$ reage com FeCl_2 para formar o ferroceno.²⁵ Esse caráter iônico dos complexos de lantanídeos surge devido ao fato dos orbitais de valência 4f apresentarem uma extensão radial limitada, uma vez que os orbitais 4f não se estendem significativamente além dos orbitais $5s^2 5p^6$, conseqüentemente o íon lantanídeo parece ser uma camada eletrônica fechada com carga +3.²⁴

Como todos os compostos organometálicos dos membros da série lantanídica são muito sensíveis ao ar e à água, a química desses fascinantes compostos organometálicos se desenvolveu após o aprimoramento das técnicas de manuseio desses compostos em atmosfera inerte, primeiro aplicadas a classes de compostos dos elementos terras raras com seu principal estado de oxidação Ln^{3+} , sendo depois estendida aos elementos de estado de oxidação Ln^0 , Ln^{2+} e Ln^{4+} .¹⁹

Tradicionalmente, os dois fatores mais importantes na síntese de compostos organolantanídeos estáveis são: (i) a otimização das interações eletrostáticas com o uso de ânions orgânicos e inorgânicos para balancear a carga catiônica do metal, e (ii) a ocupação da esfera de coordenação do metal com ligantes volumosos, o que inibe

estericamente o caminho da decomposição. A razão pela qual os metais menores, últimos na série dos lantanídeos, têm sido investigados é que seu pequeno tamanho torna a saturação estérica menos difícil e produz complexos mais estáveis.²⁵

Para os metais de transição, a regra do número atômico efetivo (ou dos 18 elétrons) não pode ser usada efetivamente para a previsão da estabilidade de moléculas organometálicas propostas. Para os elementos f, regras tão simples não existem, o número de elétrons e o número de coordenação são determinados quase que exclusivamente por efeitos estéricos, isto é, pelo tamanho do átomo do metal e dos ligantes.

As geometrias das moléculas de complexos de metais de transição podem ser relacionadas com a teoria do campo cristalino ou com a teoria dos orbitais moleculares, porém para os lantanídeos isto não é possível devido ao grande número de elétrons envolvidos, que aumenta grandemente a complexidade dos modelos teóricos para descrever a estrutura eletrônica e a geometria desses complexos.²⁹

Alguns compostos organometálicos são catalisadores de reações, tais como hidroformilação, carboxilação, oxidação, polimerização e hidrogenação de olefinas.³⁰

A primeira indicação da habilidade catalítica de compostos organolantanídeos foi a observação de que óxidos, haletos e alcóxidos de quase todos os lantanídeos, na presença de alquil-alumínio, alquil-lítio ou outros compostos organometálicos catalisam reações de craqueamento, oligomerização e polimerização de olefinas.³¹ Em contraste com o grande número de derivados organometálicos dos metais de transição, somente organolantanídeos contendo grupos ciclopentadienila, indenila e fenila foram descritos.³⁰

Nos últimos anos, a química organometálica dos elementos terras raras tem mostrado importantes avanços em outros campos de investigação, principalmente no que diz respeito à aplicação de organolantanídeos em reações de polimerização e de hidrogenação de olefinas.

Alguns exemplos são os trabalhos de:

Watson et al,³² que utilizaram complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{Cp}^*)_2\text{CH}_3.\text{éter}]$ em reações de polimerização de olefinas; Ballard et al,³³ que usaram compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{CH}_3]_2$ onde $\text{R} = \text{H}$, CH_3 ou SiCH_3 para $\text{Ln} = \text{Y}$ ou Er e $\text{R} = \text{CH}_3$ ou H para Ln

= Yb, e compostos $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2]$, onde R = H ou CH_3 para Ln = Y, Er, Ho ou Yb e R = SiCH_3 para Ln = Y como catalisadores na polimerização do etileno; Zhao et al,³⁴ que estudaram a polimerização do estireno utilizando compostos de neodímio como catalisadores.

Kagan³⁵, que fez um estudo comparativo da atividade catalítica na hidrogenação e polimerização de algumas olefinas utilizando compostos do tipo SmI_2 e SmCp_2 ; Shen,³⁶ que estudou a polimerização do butadieno com catalisadores baseados em cloreto de metais de terras raras e AlR_3 (R = Et, i-Bu), encontrando alta estereoespecificidade; Quian et al,³⁷ que investigaram a redução de alcenos com $(\text{Cp}_3\text{Ln})/\text{NaH}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Y, Er, Yb e Lu); Murinov e Monakov,³⁸ que compararam o efeito dos diferentes lantanídeos em sistemas catalíticos contendo compostos de coordenação de lantanídeos do tipo $[\text{LnX}_3.3\text{L}]$, onde X = Cl^- , Br^- e I^- e L = ligantes orgânicos contendo átomos doadores N/O, e compostos organoalumínios em reações de polimerização de dienos.

Evans et al,³⁹ que descreveram a ativação de hidrogênio molecular pelo complexo $\text{Er}(\text{C}_9\text{H}_{15})$; Beletskaya et al⁴⁰ e Li e Ouyang,⁴¹ que utilizaram sistemas catalíticos hetero-bimetálicos de lantanídeos contendo cobalto-carbonil na hidroformilação de 1-octeno.

1.3. β -Dicetimínatos

Os ligantes dicetimínicos (Figura 2) têm recebido grande atenção devido a facilidade de variar a demanda estérica e eletrônica variando os substituintes R, além do fato de apresentarem uma forte interação com o metal.⁴²

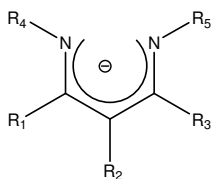


Figura 2. Ligante β -dicetimínico.

O início dos estudos dos ligantes dicetimínicos ocorreu na década de 1960, com estudos de química de coordenação utilizando metais de transição divalentes, como cobalto, níquel e cobre, enfatizando esses estudos a síntese, estrutura e propriedades magnéticas dos complexos. O maior desenvolvimento dessa química ocorreu em meados da década de 1990, com a descoberta de que os ligantes β -dicetimínicos poderiam atuar como ligante espectador, como o ânion ciclopentadieneto, devido à forte ligação metal-ligante e pela facilidade de variar a demanda estérica e eletrônica do complexo. Nessa mesma década foi demonstrado que complexos de zircônio contendo β -dicetimínatos apresentavam atividade catalítica na polimerização de etileno e propileno, utilizando metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador.^{42,43}

Existe uma grande diversidade de formas de coordenação para esses ligantes, como representado na Figura 3.⁴² A forma de coordenação **A** corresponde à situação em que o metal está no plano do sistema N-C-C-C-N ligado pelos nitrogênios. A variação conformacional **B** corresponde a um metalaciclo de seis membros na forma “barco”, onde o ligante se comporta como η^5 - π doador, ocorrendo principalmente para metais que possuem orbitais d vazios e com simetria apropriada, fato esse que não ocorre na conformação **A**. Os demais tipos de coordenação são raros e descritos em poucos exemplos na literatura.¹

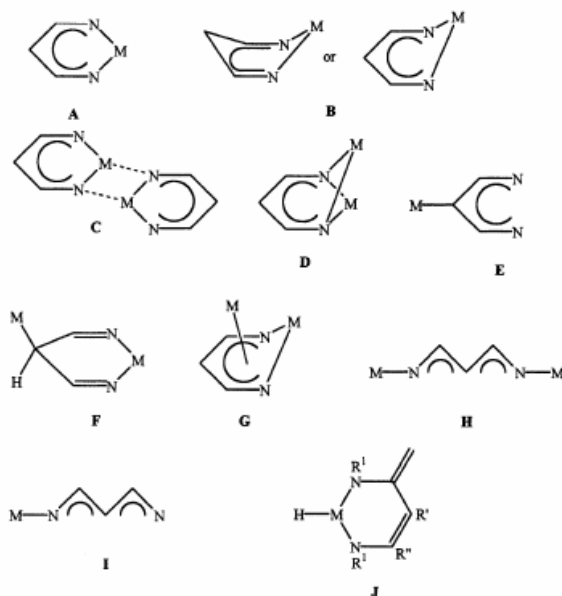


Figura 3. Tipos possíveis de coordenação de ligantes dicetimínicos.⁴²

Complexos mononucleares de β -dicetiminatos apresentam um ambiente metálico tetraédrico ou tetraédrico distorcido, geralmente adotando a coordenação do Tipo **A**. Alguns exemplos^{44,45,46} estão representados na Figura 4. Os β -dicetiminatos são ligantes de campo forte e pode formar complexos quadrado-planares mas, para tal, os grupos substituintes do nitrogênio devem ser pouco volumosos, para que não haja impedimento estérico e ocorra a coordenação tetraédrica.⁴⁴

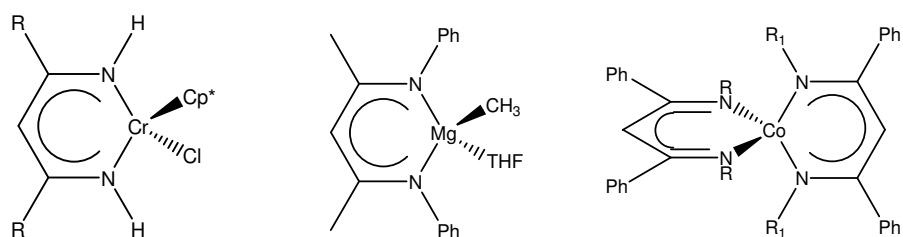


Figura 4. Alguns complexos metálicos tetraédricos.

A Figura 5 apresenta dois complexos de Co,⁴⁴ sendo que o composto (1) onde o substituinte R = trimetilsilil apresenta simetria tetraédrica, e o composto (2), tendo como substituinte R = H, é quadrado planar.

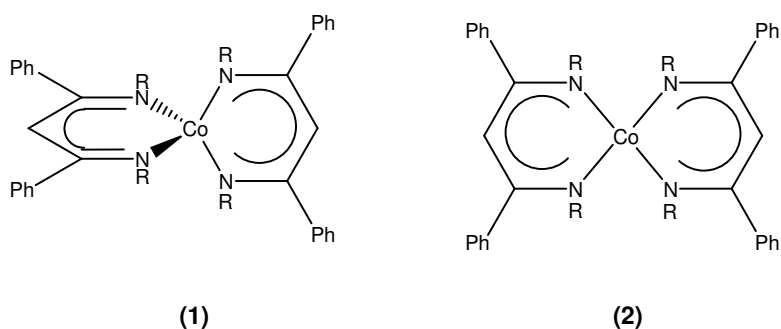


Figura 5. Complexos de cobalto tetraédrico (1) e quadrado-planar (2)

Em complexo metálico contendo orbitais d vazios e com simetria apropriada, existe a possibilidade do ligante atuar como doador π e σ , passando a doar 6 elétrons para o centro metálico. Neste caso, o complexo adotará a conformação do tipo **B**.⁴²

Alguns exemplos de complexos em que o ligante doa 6 elétrons estão representados na Figura 6.^{43,47}

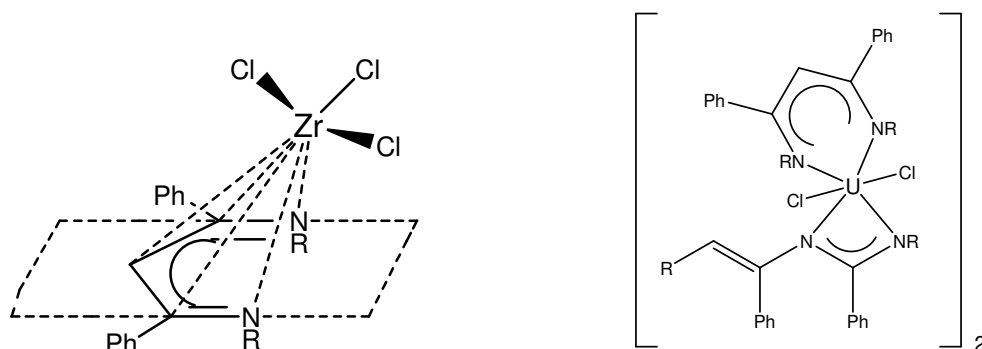


Figura 6. Complexos com a configuração do tipo **B**

As discussões sobre os orbitais moleculares do ligante são referentes ao artigo de Randall et al,⁴⁸ onde cálculos foram realizados para um complexo de cobre onde o ligante apresenta coordenação do tipo **A** e este foi modelado considerando o sistema N-C-C-C-N planar. Os orbitais moleculares do ligante β -dicetimínico estão representados na Figura 7.

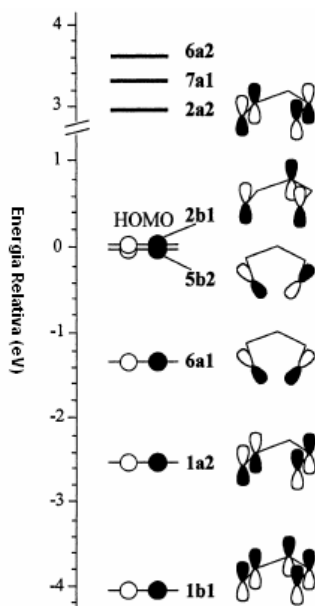


Figura 7. Representação dos orbitais moleculares do ligante β -dicetimínico.

O HOMO **2b1** é caracterizado por orbitais p fora do plano e sobre os dois átomos de nitrogênio e do carbono central. O **5b2**, com energia pouco menor que o HOMO, se encontra no plano, fora de fase, e centrado no nitrogênio com os lóbulos direcionados ao metal. A função de onda do orbital **2b1** apresenta a distribuição da densidade de eletrônica de 28 % em cada nitrogênio e 37 % no carbono central. O orbital **6a1** tem um decréscimo de energia mais acentuado, mas também pode participar da ligação metal – ligante, entretanto essa interação deve ser mais fraca do que os orbitais **2b1** e **5b2**, devido à diferença de energia. Os orbitais fora do plano **1a2** e **1b2** têm energia muito baixa para interagir significativamente com o metal.^{48,49}

Dessa maneira, a ligação é formada basicamente pela interação dos orbitais no plano **5b2** e **6a1**, que formam a ligação σ com o metal, de modo que o ligante doa quatro elétrons ao metal. Somente se o complexo formar um metalociclo com forte conformação “barco” (tipo **B**), ou seja, a ligação acontece fora do plano, o ligante passa a doar 6 elétrons (4 elétrons σ + 2 elétrons π) e acontece interação com o orbital **2b1** fora do plano.^{48,49}

A mudança entre as conformações A e B é causada por impedimento estérico em torno do centro metálico, de maneira similar à mudança que ocorre da coordenação quadrado-planar para tetraédrica, que tem origem estérica, como representado na Figura 5. Complexos d^8 (ML_2), pequenos, paramagnéticos, como os complexos de níquel tetraédrico, adotam a conformação A, enquanto complexos grandes, diamagnéticos, centrossimétrico, como os complexos de Pd quadrado planar, adotam a conformação B.⁴²

Os complexos de metais alcalinos são principalmente utilizados como reagentes de transferência de ligantes, ou seja, os complexos, principalmente de lítio, reagem com haletos de outros metais, gerando um haleto alcalino e o complexo do metal de interesse. Complexos de titânio, vanádio e cromo apresentaram atividade na polimerização de olefinas gerando produtos com alto rendimento e alta massa molar,^{50,51} sendo que esses complexos mostraram sua propensão para as etapas de inserção e terminação de cadeia por transferência de β -H,⁴⁹ similar a catalisadores como $M(NMe_2)_2R$ ou $[CrCp^*(X)R']$. Os complexos de Zr^{52,53,54,55} também apresentam atividade na polimerização de olefinas, sendo que todos os catalisadores necessitam

de MAO como co-catalisador. Complexo de Rh⁵⁶ apresentam atividade catalítica na hidrosililação enantiosseletiva de cetonas pró-quirais.

Complexos dicetimínicos de Zn têm despertado grande interesse devido à descoberta de que alguns complexos são catalisadores vivos de sitio único na polimerização por abertura de anel de lactídios^{57,58}, e também apresentam atividade catalítica na copolimerização de óxido de cicloexeno com dióxido de carbono.^{59,60} Complexos de Mg também apresentam atividade catalítica na polimerização por abertura de anel de lactídios.^{57,61} Complexos de Cu tricoordenados são termicamente estáveis, mas são sensíveis à presença de O₂, o que indica que esse tipo de complexo poderia ser utilizado nos estudos do processamento de espécies fenólicas por sítios de Cu²⁺ na biologia e catálise.^{42,48} Catalisadores dicetimínicos de Ni apresentam atividade catalítica na isomerização e dimerização de 1-hexeno.⁶² Dicetiminatos à base de Fe podem ser utilizados como catalisadores na reação de hidrodefluoretação de fluorcarbonetos.⁶³

1.3.1. Complexos β -dicetimínicos de lantanídeos

O primeiro complexo de lantanídeo com ligantes dicetimínicos foi publicado e caracterizado por difração de raios-X de monocristal em 1994 por Dress e Magull,⁶⁴ e desde então, vários estudos desses complexos vêm sendo desenvolvidos, pois muitos compostos apresentam atividade catalítica em reações de polimerização.

O complexo representado na Figura 8 apresentou atividade catalítica na polimerização de ϵ -caprolactona com rendimento de 96,9 % e massa molar da ordem de 130 kg mol⁻¹; na polimerização de hexilisocianato apresentou rendimento de 34,2 % e massa molar da ordem de 360 kg mol⁻¹; e na polimerização de metacrilato de metila com temperatura de -78 °C, apresentou rendimento de 99 % e massa molar da ordem de 50 kg mol⁻¹.⁶⁵

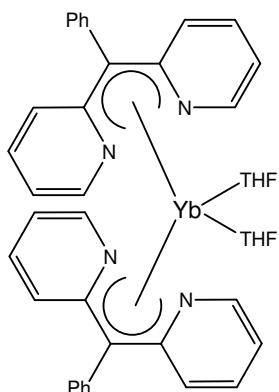


Figura 8. Complexo ativo na polimerização de ϵ -caprolactona, hexilisocianato e metacrilato de metila.

Os complexos representados na Figura 9 também apresentaram atividade catalítica na polimerização de metacrilato de metila com rendimentos entre 13 e 99 % e massa molar entre 12 e 60 kg mol⁻¹, dependendo das condições reacionais e do catalisador utilizado.⁶⁶

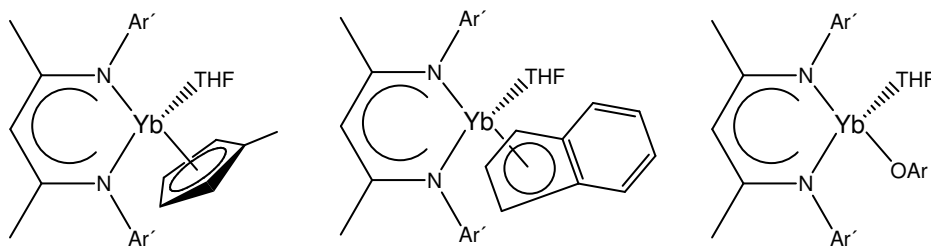


Figura 9. Complexos ativos na polimerização de metacrilato de metila (Ar' = 2,6 diisopropilfenil, ArO = 2,6-tercbutil-4-metil-fenol).

Os catalisadores representados na Figura 10 apresentaram atividade na polimerização de ϵ -caprolactona e lactídios, gerando polímeros com massa molar variando de 20 a 92 kg mol⁻¹ e rendimentos entre 23 e 99 %, dependendo do metal e das condições de reação para a ϵ -caprolactona. Na polimerização de lactídios, os produtos apresentaram massa molar entre 18 e 42 kg mol⁻¹ e rendimento entre 16 e 78 %, dependendo das condições reacionais e do metal utilizado.⁶⁷

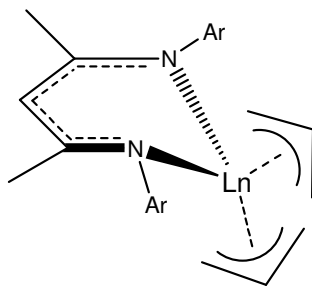


Figura 10. Complexos ativos na polimerização por abertura de anel, onde Ln = Y, La, Nd e Sm e Ar = 2,6-diisopropilfenil.

Além de estudos na catálise, esses compostos também apresentam propriedades luminescentes, com uma eficiente transferência de energia do ligante para o centro metálico, tendo essa classe de compostos um futuro promissor nos estudos de luminescência.⁶⁸ Contudo, a maior parte dos estudos desses compostos está focado na síntese e caracterização. A Figura 11 apresenta um exemplo de estudo de coordenação onde os complexos apresentam cloro em ponte.⁶⁹

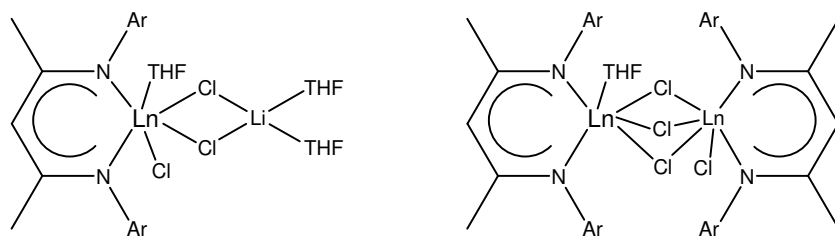


Figura 11. Complexos de lantanídeos com cloro em ponte Ln= Sm e Yb, Ar = 2,6-dimetilfenil.

Os vários exemplos aqui citados mostram que a maior parte dos complexos de lantanídeos com ligantes β -dicetimínicos apresentam a forma de coordenação do tipo **B**. Os β -dicetiminatos são uma classe de ligantes apropriados para esses metais, pois a estabilidade de um complexo de lantanídeos está relacionada à saturação da esfera de coordenação e à possibilidade de variar a demanda estérica, além do fato dos ligantes serem bases de Lewis duras e dos lantanídeos serem ácidos duros.

1.4. Poli(metacrilato de metila) (PMMA)

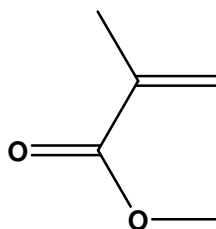


Figura 12. Estrutura do metacrilato de metila, MMA.

Otto Röhm foi o primeiro investigador na química dos polímeros acrílicos, durante os seus estudos de doutoramento na Universidade de Tübingen. Após a 1ª Guerra Mundial, voltou a trabalhar com acrilatos com a colaboração do químico Walter Bauer. Conjuntamente, trabalharam em 1928 na síntese de ésteres e criaram um polímero que pretendia ser uma espécie de vidro mais seguro. Este foi o primeiro produto acrílico comercial.⁷⁰ No mesmo ano, Bauer estendeu a sua investigação aos metacrilatos (estrutura do metacrilato de metila ilustrada na Figura 12) e, em 1932 descobriu o processo de moldagem para fabricar o PMMA.⁷⁰

A polimerização foi realizada entre duas placas de vidro da mesma maneira que fez com os acrilatos para fazer o vidro mais seguro. No entanto, para espanto dos dois cientistas o polímero separou-se facilmente das placas de vidro, originando uma folha dura, transparente e incolor. Röhm rapidamente reconheceu o grande potencial do que ele chamou o primeiro "Vidro Orgânico", dando-se início à produção de placas de PMMA na Röhm & Haas, na Alemanha e, quase paralelamente, na Du Pont nos Estados Unidos da América e na Imperial Chemical Industries - ICI, na Inglaterra.⁷⁰

O PMMA e seus copolímeros têm aplicações na indústria de tintas. Suspensões de PMMA e seus derivados são finamente particuladas e podem ser facilmente espalhadas com o pigmento, além de possuir resistência química à hidrólise e aos efeitos climáticos. Copolímeros de PMMA com outros acrilatos, especialmente o poli(acrilato de 2-etil-hexila), são utilizados em adesivos sensíveis à pressão, em adesivos da construção civil e em compostos selantes, sendo que quanto maior a massa molar melhor será a coesão do filme.⁷¹ Devido à sua baixa densidade e as suas propriedades ópticas como transparência e índice de refração, o PMMA é utilizado na

fabricação de lentes, refletores e prismas. Esse polímero ainda possui aplicações na indústria de petróleo, na produção de cera para lustrar pisos, na indústria de papel e na indústria de couros, na fabricação de painéis, letreiros, vidraças, suporte de objetos em vitrines e fibras ópticas.^{71,72,73}

1.4.1. Propriedades térmicas e taticidade

O PMMA é um polímero amorfo que apresenta ponto de transição vítrea (T_g), ou seja, a temperatura a partir da qual as regiões amorfas do polímero adquirem progressivamente mobilidade.⁷³ Possui boas propriedades mecânicas e resistência ao impacto, são altamente resistentes às intempéries e a riscos.⁷³

O polímero pode apresentar diferenças na sua estereoquímica, ou seja, apresentar taticidade. Se a cadeia central do polímero estiver com os seus grupos substituintes ordenados da mesma maneira, ele receberá a denominação de isotático (mm), se os grupos substituintes estiverem sem qualquer ordenamento, o polímero será denominado atático (mr) e se apresentar os substituintes ordenados de forma alternada, ele receberá o nome de sindiotático (rr), como ilustrado na

Figura 13, sendo que a taticidade do polímero interfere diretamente na temperatura de transição vítrea (T_g) do mesmo, como representado na Tabela 2.⁷⁴

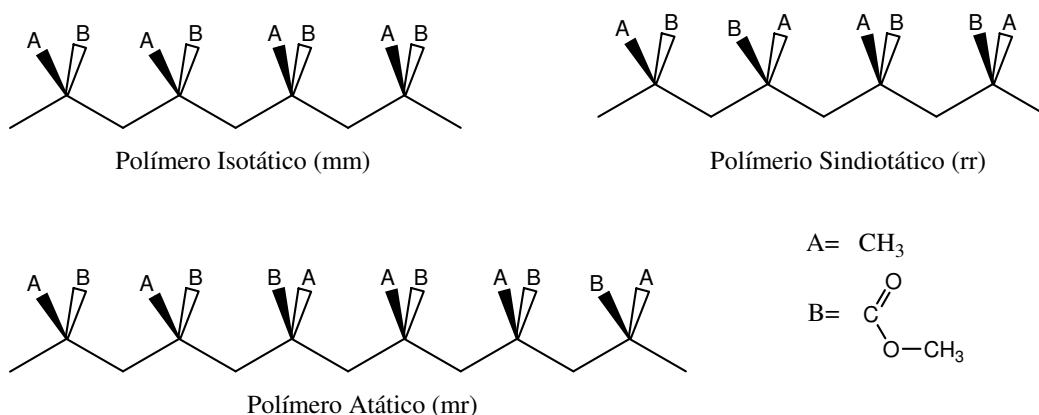


Figura 13. Ilustração das possíveis taticidades do PMMA.

Tabela 2. Temperatura de transição vítrea do PMMA com diferentes taticidades.

Taticidade	Temperatura de transição vítrea (Tg) (°C)
Isotático	43
Atático	105
Sindiotático	160

Através da equação 1, onde x_{iso} é a fração molar isotática do polímero, x_{at} é a fração molar atática do polímero e x_{sin} é a fração molar sindiotática do polímero, é possível calcular a Tg do PMMA.⁷²

$$T_g = (x_{iso} \cdot 43 + x_{at} \cdot 105 + x_{sin} \cdot 160) / (x_{iso} + x_{at} + x_{sin}) \quad \text{(equação 1)}$$

Essa diferença na temperatura de transição vítrea pode ser explicada pelo fato de que o polímero isotático apresenta um maior número de ligações na conformação *gauche*, enquanto que o polímero sindiotático apresenta uma maior concentração de ligações na configuração *trans*, sendo que as ligações na configuração *trans* apresentam uma forte interação com os grupos substituintes da cadeia central (A e B), Figura 13. Essa maior interação dos grupos substituintes leva a uma menor mobilidade da cadeia central e, por consequência, a um aumento na temperatura de transição vítrea. A conformação *gauche* apresenta uma interação menos efetiva entre os substituintes da cadeia, sendo assim, a cadeia central se torna menos rígida e a temperatura de transição vítrea do polímero diminui. Em outras palavras, a energia de rotação da configuração *gauche* é menor do que a energia de rotação da configuração *trans* devido à interação dos grupos laterais da cadeia central.^{75,76,77}

Quanto à estabilidade térmica na ausência de oxigênio, o PMMA não é afetado pelo ambiente (como vácuo, nitrogênio ou argônio) e o produto predominante de sua decomposição (>90%) é o monômero metacrilato de metila.⁷⁸

A decomposição térmica do PMMA vem sendo estudada extensivamente. Para o PMMA que contenha grupos terminais insaturados, esse grupo o torna instável e se decompõe próximo de 220 °C. Dois processos principais de decomposição são

revelados: (i) cisão de duplas ligações terminais e (ii) cisão de ligações C-C aleatórias, sendo esse mecanismo demonstrado por várias investigações.⁷⁹

O primeiro estágio da decomposição (em temperaturas próximas a 220 °C) é iniciado por ligações C=C terminais (1). O Segundo estágio é iniciado por cisões aleatórias de ligações C-C e é predominante em temperaturas em torno de 300 °C (2). Os produtos intermediários gerados se decompõem para gerar o monômero como representado em (3) na Figura 14.¹⁰

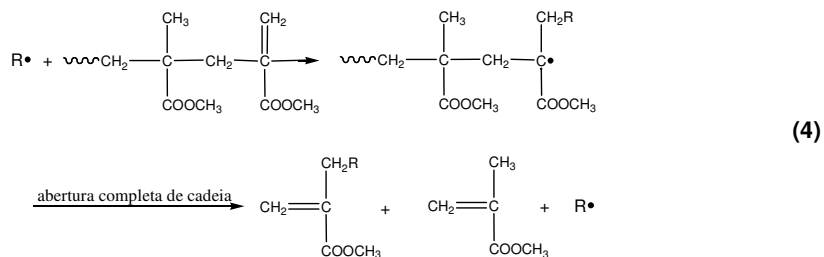
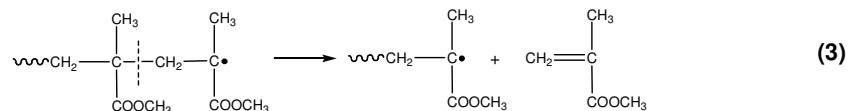
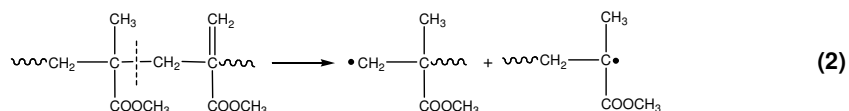
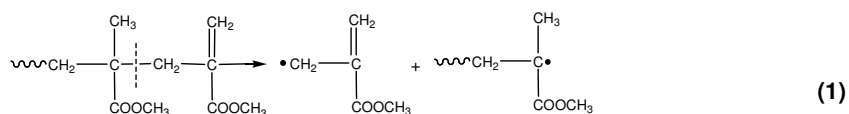


Figura 14. Mecanismo de degradação do PMMA.

A reação 2 é o passo determinante da velocidade de decomposição térmica do PMMA, com energia de ativação maior do que a reação 1. Assim, em temperaturas próximas de 300 °C, o mecanismo dominante da degradação do PMMA é a reação 2.

Em temperaturas próximas de 200 °C, PMMA-CH₂=CH₂ irá se decompor por um processo de transferência de cadeia (4).

Ao lado da decomposição térmica, a decomposição termo-oxidativa também toma lugar na combustão do PMMA. A reação entre PMMA e oxigênio é excepcionalmente complexa. A dinâmica e os mecanismos da reação dependem não somente da natureza das substâncias de que os materiais são compostos, mas também das características físicas do ambiente ao redor, da fonte de aquecimento, do tamanho das amostras e partículas e de sua posição em relação ao estimulador de ignição.⁷⁸

Na presença de oxigênio, o PMMA sofre decomposição termo-oxidativa devido à reação de macro-radicais com oxigênio para formar hidroperóxidos, que são instáveis e acabam por gerar mais radicais livres. O mecanismo de decomposição termo-oxidativa é diferente da decomposição térmica na ausência de oxigênio, mas o produto principal da decomposição é também o monômero metacrilato de metila.⁷⁸

1.4.2. Polimerização do metacrilato de metila por complexos metálicos

A polimerização por complexos metálicos é uma importante ferramenta científica, uma vez que a estrutura do catalisador pode determinar características importantes do polímero como taticidade, massa molar e polidispersividade. Esse tipo de sistema começou a ser estudado na polimerização de metacrilato de metila com a descoberta de que catalisadores à base de metais dos grupos 3 e 4 apresentavam boas atividades, gerando polímeros com “características controladas”.⁸⁰

O mecanismo de polimerização para catalisadores à base de zircônio(IV) ocorre através de dois centros catalíticos, composto de um complexo catiônico e de um complexo neutro que agem de maneira combinada e produzem um polímero predominantemente sindiotático e com alta massa molar.⁸⁰ Catalisadores metalocênicos de lantanídeos atuam com um mecanismo monometálico e também produzem polímero sindiotático com alta massa molar.⁸⁰ O mecanismo de polimerização é iniciado por uma adição [1,4] da metila ou hidreto a uma molécula de MMA, gerando um enolato, o qual sofre uma adição [1,4] de outra molécula de MMA gerando um anel de 8 membros. Após a formação do anel, começa a ocorrer a etapa de propagação de cadeia. O anel intermediário de 8 membros foi isolado da reação de

$[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-H})]_2$ com 2 equivalentes de MMA (por Sm) e a estrutura foi determinada por análise cristalográfica de monocristal.⁸¹ A Figura 15 apresenta de forma esquemática e simplificada os dois mecanismos de polimerização.⁸⁰

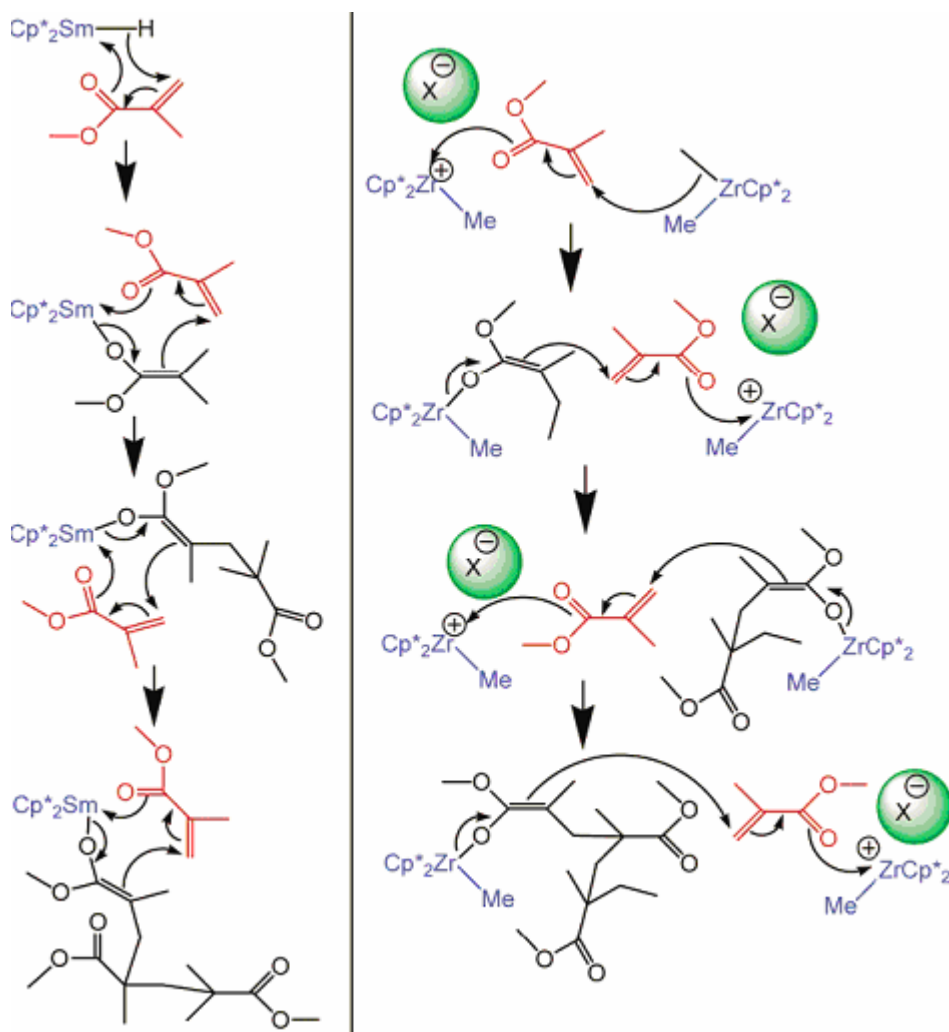


Figura 15. Comparação do mecanismo de polimerização para complexos de Sm(III) e Zr(IV)

Yasuda et al.⁸¹ foram os primeiros a descrever catalisadores de lantanídeos ativos na polimerização de MMA. Os polímeros obtidos apresentaram uma baixíssima polidispersividade e alta massa molar. A Figura 16 ilustra os catalisadores desenvolvidos por Yasuda e a Tabela 3 apresenta as características dos polímeros formados.

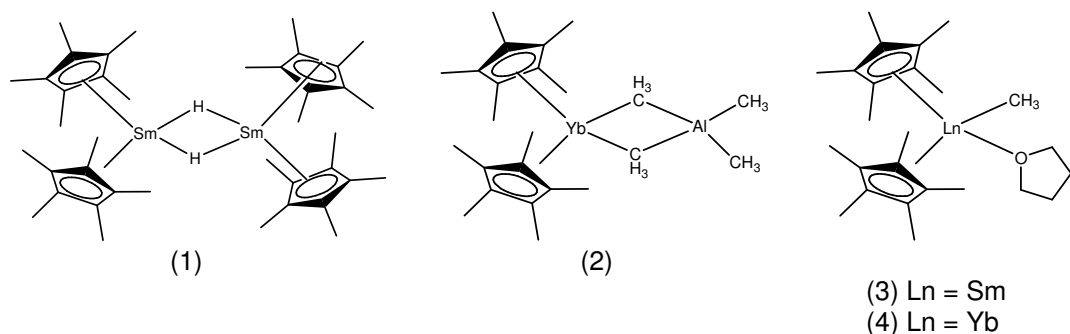


Figura 16. Complexos desenvolvidos por Yasuda

Tabela 3. Dados de polimerização dos catalisadores desenvolvidos por Yasuda

Catalisador	Temp (°C)	Razão [M]/[C]	Mn x10 ⁻³	Mw/Mn	rr (%)	Conv. (%)	Tempo (h)
1	0	500	58	1,02	82,4	99	2
2	0	500	55	1,04	84,3	90	2
3	0	500	52	1,03	82,8	99	2
4	0	500	48	1,04	84,8	99	2
1	0	3000	563	1,04	82,3	98	3
1	-95	1000	187	1,05	95,3	82	60

M_n = massa molar média em numero (em kg mol⁻¹); M_w = massa molar média em peso; rr = sindiotaticidade

A partir do trabalho de Yasuda, vários outros autores estudaram a polimerização do MMA utilizando catalisadores à base de lantanídeos. A estereoseletividade para catalisadores de lantanídeos na polimerização de MMA é muito susceptível à variação do ligante. Vários autores descreveram catalisadores capazes de produzir polímeros altamente isotáticos (catalisadores 5-8)^{82,83,84,85} (Figura 17).

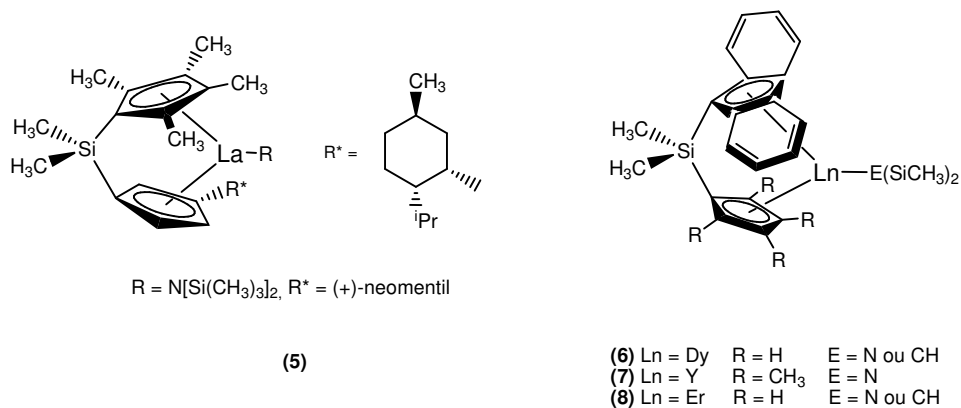


Figura 17. Complexos ativos na polimerização isotática de MMA.

Complexos bimetálicos (9-11) (Figura 18) podem agir como um iniciador bifuncional para a polimerização viva sindioespecífica de MMA, como demonstraram Boffa e Novak,⁸⁶ sendo que o catalisador 11 chegou a produzir polímeros com massa molar de 930 Kg mol⁻¹. Complexos de samaroceno(II) como [C₅(CH₃)₅]₂Sm(thf)₂, são muito eficientes para a polimerização de MMA, visto que a transferência de elétron do Sm(II) para o monômero facilmente gera espécies radicalares aniônicas que subsequêntemente acoplam com um enolato de samário(II), que age como um bis iniciador para a polimerização.⁸⁷

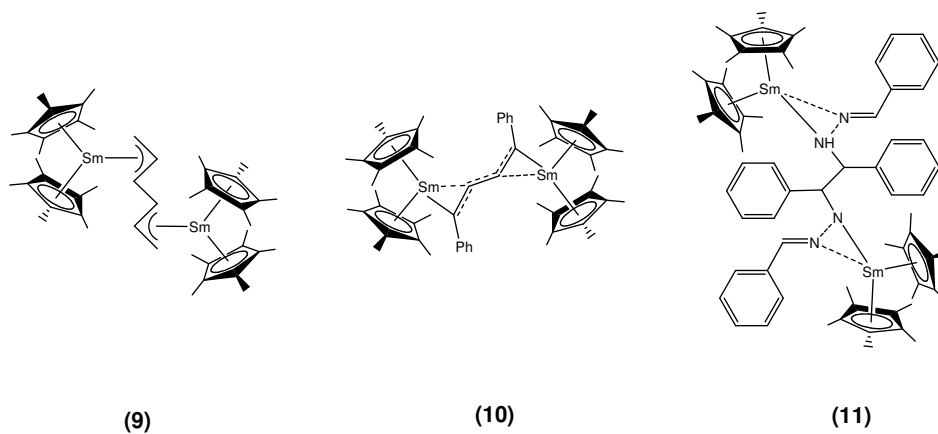


Figura 18. Complexos ativos na polimerização sindiotática de MMA

Yao e co-autores⁸⁸ descreveram catalisadores (12-14) (Figura 19) à base de Yb²⁺ com ligantes dicetimínicos ativos na polimerização de MMA, podendo-se observar um polímero com taticidade não tão estreita, sendo que um dos catalisadores não apresentava ciclopentadieneto ou derivados como ligante.

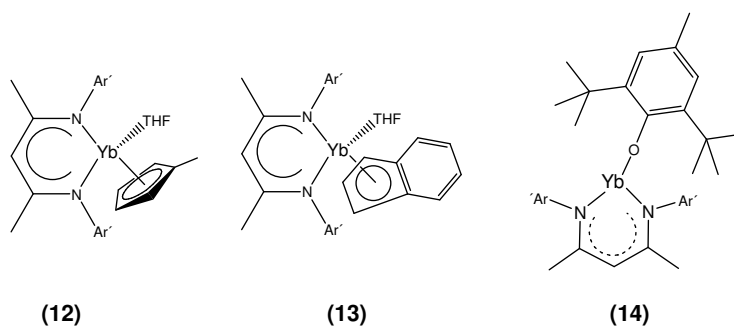


Figura 19. Catalisadores desenvolvidos por Yao e colaboradores, Ar' = 2,6-diisopropilfenil

Ihara et al.⁶⁵ também descreveram complexos (15-18) de lantanídeos sem ciclopentadieneto (Figura 20), contudo, são raros os exemplos na literatura de complexos sem este ligante. Neste sentido, o uso de ligantes dicetimínicos pode ser uma alternativa por serem isoeletrônicos ao Cp. A Tabela 4 compara as características dos polímeros formados com os catalisadores dos autores citados.

Tabela 4. Comparação dos catalisadores 14- 22.

Catalisador	T (°C)	Razão [M]/[C]	$M_n \times 10^{-3}$	Mw/Mn	mm (%)	mr (%)	rr (%)	Rend (%)	Tempo (h)
12	-20	200	62	3,08	24,9	41,7	33,4	78,9	0,5
12	-20	500	61	3,15	31,2	47,1	21,7	74,1	0,5
13	-20	200	51	2,96	12,7	27,5	59,8	78,5	0,5
13	-20	500	24	4,42	21,5	30,9	47,6	12,7	3,0
14	-20	200	60	2,08	12,5	23,3	64,2	100	0,5
14	-20	500	40	2,94	14,8	26,0	59,2	63,8	0,5
15	-78	—	53	1,02	72,5	—	—	99,3	2,0
17	0	—	2500	2,50	82,8	—	—	89,3	2,0
18	0	—	2550	2,01	88,5	—	—	81,9	2,0
18	-78	—	2600	2,45	78,1	—	—	54,3	2,0

M_n = massa molar média em numero (em kg mol⁻¹); M_w = massa molar média em peso

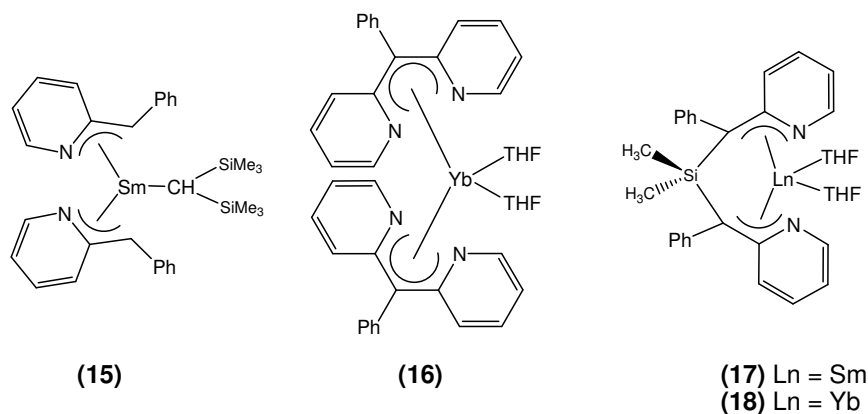


Figura 20. Catalisadores desenvolvidos por Ihara e colaboradores

O PMMA também pode ser produzido através de polimerização aniônica, sem reações laterais⁸⁹, nas quais alcoóxidos, reagentes de Grignard, e organometálicos de metais alcalinos, principalmente o butil-lítio, são os principais agentes iniciadores.⁹⁰ A

Tabela 5 exemplifica alguns catalisadores aniônicos^{91,92} e a características dos polímeros formados, onde se podendo-se observar que a polimerização aniônica pode gerar tanto polímeros sindiotáticos quanto isotáticos.

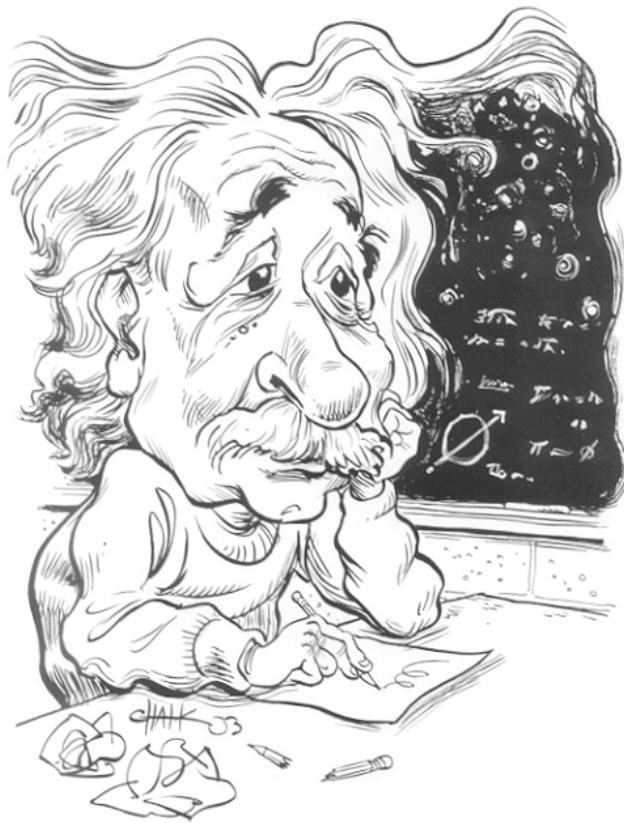
Tabela 5. Iniciadores aniônicos

Iniciador	Temp. (°C)	Mn x 10 ³	Mw/Mn	mm %	rr %	Conv. (%)
CH ₃ (CH ₂) ₄ CPh ₂ Li	- 78	10	1,18	—	83,8	100
piperidilMgEt	- 78	29	2,17	—	91,0	93
<i>i</i> BuMgBr	- 110	15	1,84	—	94,3	12
<i>m</i> -vinilbenzilMgCl	- 110	14	1,19	—	96,6	19
Butil Litio	25	26	8,47	78	9	100

M_n = massa molar média em numero (em kg mol⁻¹); M_w= massa molar média em peso

A polimerização radicalar apresenta como maior vantagem o fato dela ocorrer em condições mais simples, ou seja, a reação pode ocorrer mesmo quando há presença de impurezas em pequena quantidade (estabilizador, por exemplo), sendo este o principal motivo da sua larga aplicação em processos industriais⁹³. Vários iniciadores podem ser utilizados na polimerização do MMA, como azo compostos e peróxidos orgânicos.^{72,91,92} Os polímeros sintetizados por via radicalar apresentam alta massa molar (na ordem de 1,00 x10⁶ g mol⁻¹), contudo o valor da massa molar depende da temperatura e da concentração do iniciador.^{94,95} Existem vários estudos para tentar controlar a massa molar do polímero formado, através da adição de catalisadores de transferência de cadeia, na polimerização radicalar,⁹⁶ contudo o polímero formado é predominantemente atático.⁹⁴ Portanto, os sistemas de polimerização aniônica e por complexos metálicos são os que melhores moldam a taticidade do polímero formado e os que podem gerar as menores polidispersividades.

2. Objetivos



"O único homem que está isento de erros é aquele que não arrisca acertar."
Albert Einstein

- Síntese e caracterização do complexo $\text{CpSm}(\text{DIPPh})\text{Br}$ conforme Figura 21.

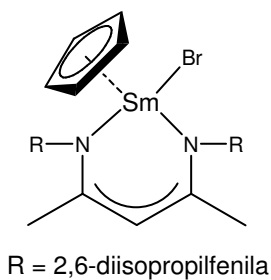


Figura 21. Complexo $\text{CpSm}(\text{DIPPh})\text{Br}$

- O estudo da polimerização de metacrilato de metila, em fase homogênea, a partir da variação de concentração, temperatura e tempo sobre a atividade catalítica.
- Caracterização dos polímeros formados através de cromatografia de permeação em gel (GPC), ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN), espectroscopia de infravermelho (FTIR), calorimetria de varredura diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

3. Parte Experimental



Tu deviens responsable pour toujours de ce que tu as apprivoisé

Antoine de Saint-Exupéry, "Le Petit Prince"

3.1. Aspectos Gerais

Todas as reações envolvendo a síntese e manipulação dos catalisadores e preparação dos sais de lantanídeos foram realizadas sob atmosfera inerte, utilizando técnicas de Schlenk. Para isso, utilizamos uma linha dupla de vácuo/nitrogênio. O nitrogênio foi purificado através da passagem por 4 colunas contendo:

1. anéis de vidro impregnados com um catalisador à base de cobre capaz de converter O_2 em H_2O (catalisador BTS clássico) mantido a aproximadamente $70^\circ C$ através de uma resistência elétrica;
2. sílica-gel;
3. pastilhas de hidróxido de sódio;
4. peneira molecular de 0,4 nm.

3.2. Tratamento dos solventes e do metacrilato de metila

Os solventes utilizados, tolueno e tetraidrofurano (THF), foram secos sob refluxo com sódio metálico em atmosfera de argônio até a solução tornar-se azul na presença de benzofenona. Os solventes foram destilados imediatamente antes de serem utilizados.

Em um litro de metacrilato de metila (MMA) adicionaram-se 100 g de cloreto de cálcio anidro, deixou-se em repouso por cerca de 24 hs e filtrou-se. Após esse pré-tratamento, secaram-se alíquotas de 10 em 10 mL adicionando-se 2 g de hidreto de cálcio em atmosfera inerte. A alíquota foi mantida sob agitação por 5 h e, em seguida, o monômero foi destilado a vácuo.

3.3. Equipamentos utilizados para caracterização

Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram registrados entre 4000 - 400 cm^{-1} em um espectrômetro BOMEM MB Series, a partir de pastilhas contendo uma mistura mecânica das amostras com brometo de potássio. A resolução utilizada foi de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas com 1% de concentração, sendo feitas 32 varreduras.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H e ^{13}C)

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetro Varian Gemini 300P. Foram utilizados CDCl_3 ou C_6D_6 como solventes e utilizados para caracterização e determinação da taticidade dos polímeros.

Cromatografia gasosa de alta resolução

As análises por CG/FID foram feitas em um aparelho HP5890 II, utilizando nitrogênio como gás de arraste, empregando colunas capilares de sílica fundida HP-5 Ultra 2 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm).

Análise Elementar de CHN

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas com um analisador elementar CHN S/O Analyser 2400, Serie II da Perkin Elmer.

Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

As análises de espectroscopia de UV-vis foram realizadas em um espectrômetro UV/Vis/NIR Perkin Elmer Lambda-9 série 1645, usando THF ou etanol como solvente.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero foi determinada por calorimetria diferencial de varredura (DSC 2910 TA Instruments), com uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, entre -30 a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera oxidante em uma termobalança DuPont 951 TGA. A velocidade de aquecimento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na faixa de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As massas molares médias, M_w e M_n , do polímero foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) em um cromatógrafo Waters 150-CV. Os cromatogramas foram obtidos nas seguintes condições: fase móvel - tetraidrofurano; fase estacionária - 3 colunas (faixa de massa molar: 10^4 , 10^5 e 10^6) de poliestirenovinilbenzeno (marca Tosoh-Haas), temperatura $30\text{ }^{\circ}\text{C}$; volume de injeção $200\text{ }\mu\text{L}$; velocidade de fluxo - 1 mL min^{-1} .

Análise Elementar Quantitativa por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A determinação da quantidade de samário nas amostras de complexos foi realizada pela prof^a Elisabeth de Oliveira do IQ-USP, em um espectrômetro de emissão atômica Spectroflame Modula da Spectro Co. Alemanha, no comprimento de onda de $363,429\text{ nm}$. As amostras foram calcinadas e digeridas com ácido clorídrico e o volume acertado com água destilada a 50 mL .

3.4. Síntese do ligante 2-(2,6-diisopropilfenil)aminopent-2-en-4-(2,6-diisopropilfenil)imina, DIPPh-H

De um modo geral, a diimina foi sintetizada a partir da acetilacetona, por uma metodologia modificada da literatura.^{97, 98}

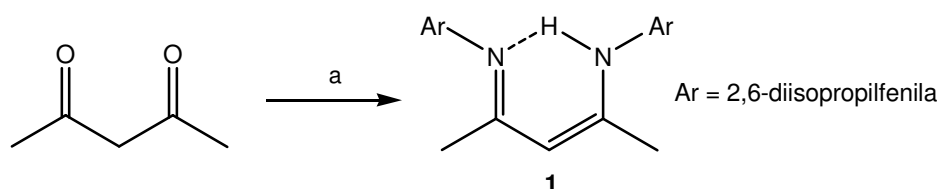


Figura 22. Síntese do ligante. *Reagentes:* (a) 2,6-diisopropilanilina, HCl, etanol, 120 °C, t= 24 h.

A uma solução de acetilacetona (4 g, 40 mmol) em etanol (30 mL), sob agitação, adicionou-se lentamente ácido clorídrico concentrado (3,3 mL, 40 mmol). A mistura reacional foi mantida sob forte agitação durante 20 min, quando então se adicionou, de uma vez 2,6-diisopropilanilina (15,1 g, 85 mmol). A mistura foi mantida em refluxo durante uma noite. Após o resfriamento, os cristais obtidos foram filtrados e lavados com etanol gelado.

Esses cristais foram tratados com 100 mL de solução aquosa saturada de NaHCO₃ e 150 mL de diclorometano, sob agitação vigorosa durante 2 horas. A fase orgânica foi separada, seca sobre Na₂SO₄ anidro, e removida através de um evaporador rotativo, sendo os cristais obtidos recristalizados com metanol gelado. Esse tratamento forneceu então a diimina desejada, gerando 14,5 g (34 mmol) de ligante purificado (87 % de rendimento).

O produto foi analisado por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e RMN de ¹H e ¹³C, e os dados obtidos conferem com informações presentes na literatura.⁹⁷

Análise elementar (C₂₉H₄₂N₂) esperada: C, 83,2%; H, 10,1%; N, 6,7%; encontrada: C, 83,3%; H, 9,7%; N, 6,8%; **RMN ¹H** (300 MHz, C₆D₆) ppm: 1,13; 1,15; 1,19; 1,20 (d.d., 12H,

$\underline{\text{CH}_3\text{CHCH}_3}$), 1,65 (s, 6H, CH_3), 3.32(m, 2H, $\text{CH}_3\underline{\text{CHCH}_3}$), 4.89 (s, 1H, C=C tautômero), 7.14 - 7,21 (m, 6H, aromático), 12,48 (s, 1H, NH); **RMN ^{13}C** (75 MHz, C_6D_6) ppm: 20,77 (CH_3), 24,47 (CH_3), 23,43 (CH_3CHCH_3), 28,60 ($\text{CH}_3\underline{\text{CHCH}_3}$), 94,24 (C=C), 123,55 (m-C), 125,82 (p-C), 141,21 (o-C), 142,73 ($\text{C}_{\text{aro-N}}$), 161,46 (C=N).

3.5. Síntese do brometo de samário(III) anidro

O brometo de samário(III) hidratado foi obtido por método adaptado da literatura.⁹⁹ A uma suspensão de 2 g de óxido de samário(III) em 20 mL de água destilada, foi adicionado, lentamente e sob agitação, ácido bromídrico 65% (sol. aquosa) a 50 °C, até não restar sólido em suspensão em meio ácido (pH < 4, aprox. 5mL). A solução foi filtrada para remoção de impurezas e evaporada em banho-maria, até a formação de cristais amarelados.

Conforme fluxograma apresentado na Figura 23, o brometo hidratado foi submetido a aquecimento sob pressão reduzida em quatro etapas, com base no trabalho de Brown *et al.*⁹⁹ O sal foi transferido para um tubo de Schlenk longo e aquecido em um forno elétrico por 6 h a 60 °C, 4 h a 90°C, 4 h a 120 °C, elevando-se a temperatura a 170 °C a uma razão de aquecimento de 10 °C/h e mantendo-se a essa temperatura por 4 h. O sal anidro de coloração amarelo-pálido foi estocado em tubo de Schlenk, sob atmosfera de argônio por ser higroscópico, e depois colocado em ampolas de vidro. O teor de água do material anidro foi verificado através de análise complexométrica com EDTA e argentimetria (teor de brometos), que comprovaram sua ausência.

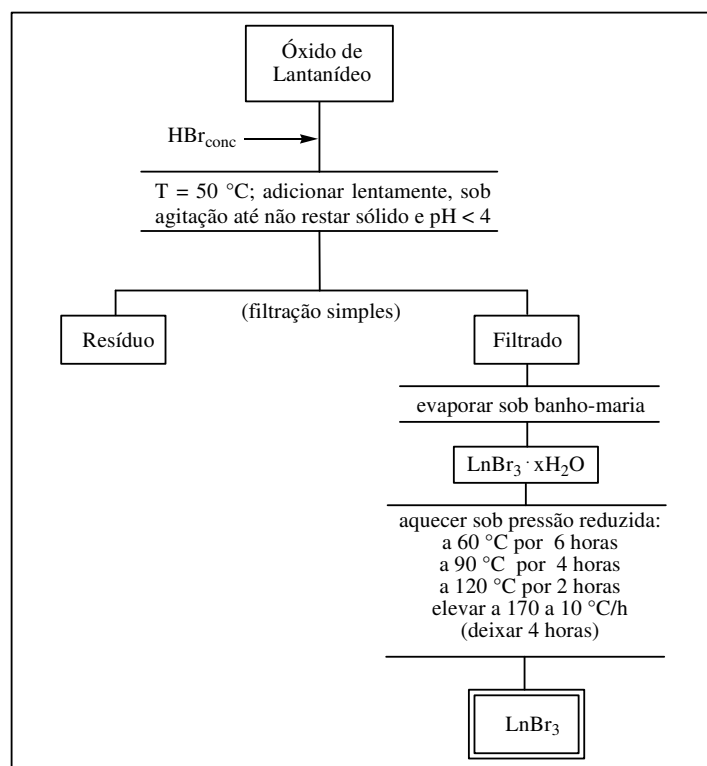


Figura 23. Fluxograma da preparação dos sais de lantanídeos anidros.

3.6. Síntese do complexo ciclopentadieneto-samário(III) nitrogenado.

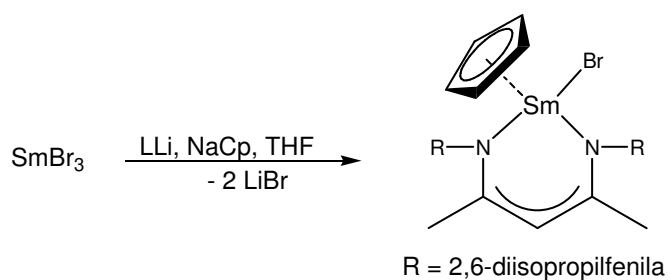


Figura 24. Reação de complexação do brometo de samário(III). L = (2,6-diisopropilfenila) aminopent-2-en-4-(2,6-diisopropilfenil)imino (1)

Uma solução de [(2,6-diisopropilfenila)aminopent-2-en-4-(2,6-diisopropilfenila)imino]lítio foi preparada com aproximadamente 0,3 mmol do ligante

neutro dissolvido em THF, ao qual adicionou-se 0,3 mmol de n-butil-lítio, deixando-se reagir durante 1 h à 0 °C.

Essa solução foi adicionada, de uma única vez, a uma mistura de SmBr₃ anidro (ampola contendo aprox. 0,3 mmol) em cerca de 5 mL de tetraidrofurano seco. Após a dissolução de todo o brometo, adicionou-se um excedente de 0,6 mmol de n-butil-lítio e agitou-se por 1 h de modo a promover a alquilação do complexo. Adicionou-se então, lentamente, uma solução de ciclopentadieneto de sódio (0,3 mmol) em tolueno seco.

A mistura foi agitada durante 24 h e o sobrenadante foi removida da mistura reacional através de cânula e o precipitado branco (sais de lítio e sódio) descartado. O THF foi removido da solução em pressão reduzida e o resíduo dissolvido em tolueno à temperatura ambiente.

Análises % **Sm**: (Cp(DIPPh)SmBr.2THF) calculada, 17,54%, encontrada, 17,65%; % **Br**: calculada, 9,32 %, encontrada, 9,46%.

3.7. Polimerização de metacrilato de metila

A polimerização foi conduzida em um tubo de Schlenk. Cerca de 3 mL de tolueno tratado foram introduzidos juntamente com 2 mL de metacrilato de metila tratado através de uma seringa e o sistema foi resfriado a 0 °C. Cerca de 2 mL de solução do catalisador em tolueno foram adicionados e a mistura foi agitada durante 1 h a 0 °C. Após a polimerização, o tubo de Schlenk foi aberto e uma solução 1 % de HCl em etanol foi introduzida para terminar a reação. O material polimérico foi precipitado com éter de petróleo, filtrado em papel de filtro e seco sob vácuo para remoção completa de solventes.

4. Resultados e Discussão

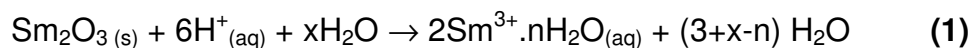


"A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido. Não na vitória propriamente dita."

Mahatma Gandhi

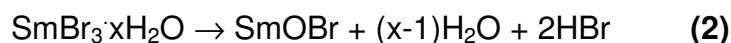
4.1. Síntese de brometos de lantanídeos anidros

A reação entre óxido de samário e ácido bromídrico concentrado, após a remoção do solvente, levou a formação de brometo de samário hidratado sólido, conforme reação 1.



Da metodologia de síntese adaptada da literatura,⁹⁹ foi apenas necessário desenvolver uma rampa de aquecimento lenta e controlada

O brometo de samário(III) hidratado foi submetido a uma rampa de aquecimento sob pressão reduzida e o sal anidro foi estocado em tubo Schlenk, sob atmosfera de argônio. É importante utilizar um excesso de ácido bromídrico na síntese do sal hidratado, pois na etapa de aquecimento, a ausência desse excesso pode levar a formação de oxibrometos, segundo a reação (2), como produtos laterais, indesejáveis durante a síntese dos complexos de lantanídeos. A análise complexométrica com EDTA do metal e a análise do teor de brometos por argentimetria comprovaram a inexistência de oxibrometos no material obtido.



4.2. Síntese e Caracterização do Ligante

Para a obtenção do produto de diiminação, a reação foi conduzida em meio etanólico, sob refluxo, por um período superior a 24 horas.⁹⁷ O produto dissubstituído foi obtido utilizando-se relação molar acetilacetona/HCl 1:1, formando-se nesta etapa um cloridrato insolúvel, que facilitou seu isolamento (Figura 25). Uma extração ácida com HCl diluído permitiu sua purificação, obtendo-se o cloridrato.

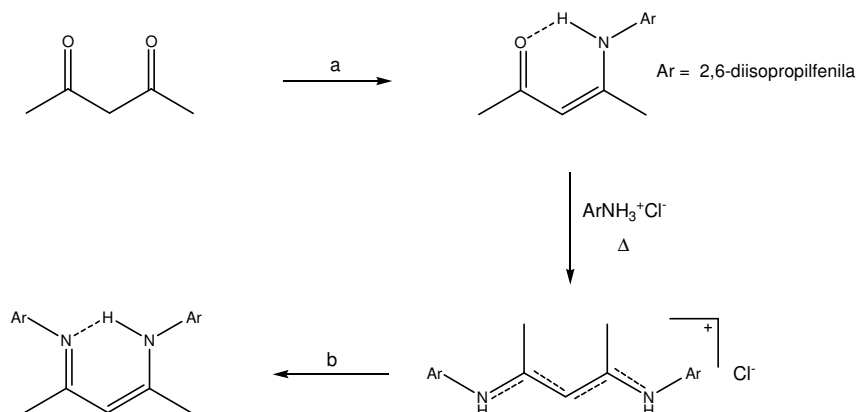


Figura 25. Esquema de síntese da β -dicetimina. *Reagentes:* (a) 2,6-diisopropilanilina, HCl, Etanol, 120 °C, t= 24 h. (b) sol. aquosa saturada de Na_2CO_3 , t.a.

4.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

O espectro de absorção na região do infravermelho do ligante neutro (1), apresentado na Figura 26, apresenta um sinal em 2964 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{C}_{(\text{sp}^3)}\text{-H}$; em 2868 cm^{-1} está presente o estiramento $\text{N}_{(\text{sp}^3)}\text{-H}$ intramolecular, em 1619 cm^{-1} temos a banda referente ao estiramento da ligação $\text{C}_{(\text{sp}^2)}=\text{N}$; em 1553 cm^{-1} , referente à deformação $\text{N}_{(\text{sp}^3)}\text{-H}$ somado ao estiramento $\text{C}_{(\text{sp}^3)}\text{-N}$; em 1434 cm^{-1} , referente à deformação simétrica da ligação $\text{C}_{(\text{sp}^3)}\text{-H}$; em 1321 cm^{-1} , referente ao estiramento $\text{C}(\text{Ar})\text{-N}$ de aminas secundária aromáticas, e em 1100 cm^{-1} , referente à deformação no plano da ligação $\text{C}(\text{Ar})\text{-H}$.¹⁰⁰

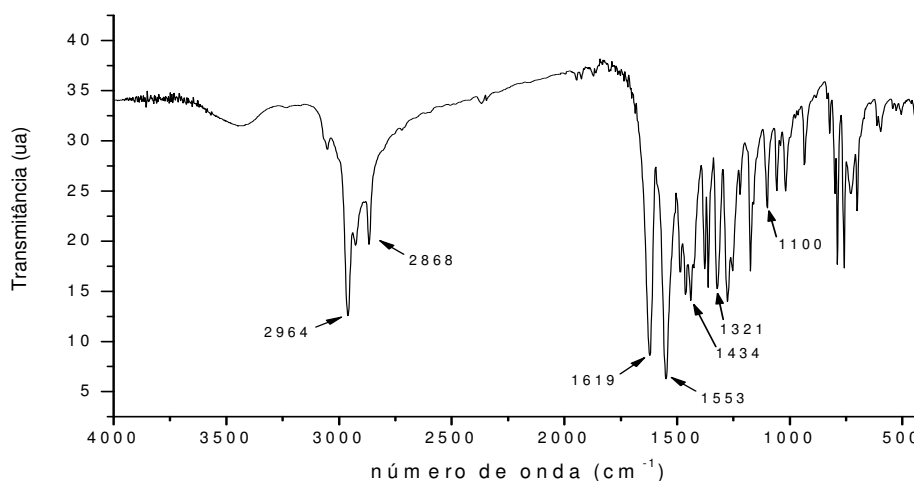


Figura 26. Espectro de Infravermelho do Ligante neutro

4.2.2. Uv-vis do ligante DIPPh-H

Através do espectro de Uv-vis (Figura 27) foi possível observar o desaparecimento da banda da carbonila (transição $n \rightarrow \pi^*$ em 274 nm) da acetilacetona e o surgimento de uma banda do sistema imínico (transição $n \rightarrow \pi^*$ em 328 nm) referente ao produto final. Na anilina é possível evidenciar a transição do sistema aromático ($\pi \rightarrow \pi^*$ em 210 nm), que está presente no produto final (em 206 nm), além de duas transições $n \rightarrow \pi^*$ do substituinte amina (primária em 238 nm, secundária em 288 nm). A análise foi realizada utilizando-se etanol como solvente.

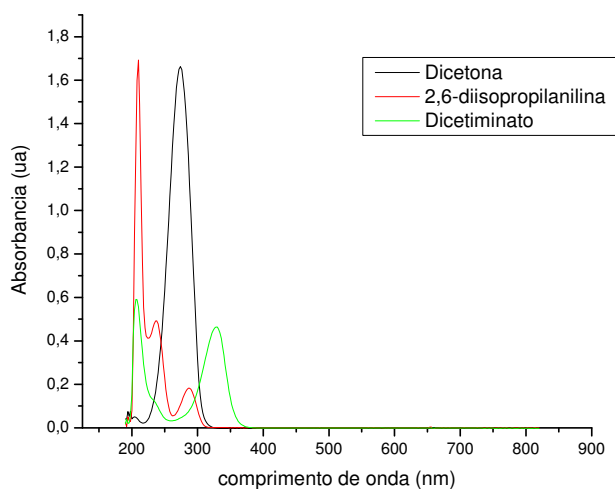


Figura 27. Espectros de Uv-vis para acetilacetona, 2,6-diisopropilanilina e o ligante dicetimínico.

4.2.3. Análise elementar

A fórmula molecular do ligante é $C_{29}H_{42}N_2$, portanto a composição de C, H e N esperada é de C, 83,2%; H, 10,1%; N, 6,7%. A composição encontrada foi: C, 83,3%; H, 9,7%; N, 6,8%. Como o erro do aparelho é de 0,5% pode-se concluir que a amostra apresentou a composição esperada.

4.2.4. Análise de RMN de ^1H

A Figura 28 apresenta o espectro de ressonância de RMN de ^1H e as atribuições dos hidrogênios do ligante neutro em benzeno deuterado. Pode-se evidenciar no espectro a presença do hidrogênio tautomérico, cujo deslocamento é de 12,48 ppm.

Esta ligação N-H foi observada também na análise de espectroscopia na região do infravermelho em 1553 cm^{-1} , sendo assim, tanto em fase líquida como em fase sólida, é evidente a presença da estrutura tautomérica da diimina. Os sinais do multipeto referentes aos hidrogênios da fenila estão entre 7,14 - 7,21 ppm e aparecem juntos com o singlete do solvente em 7,16 ppm.⁹⁷

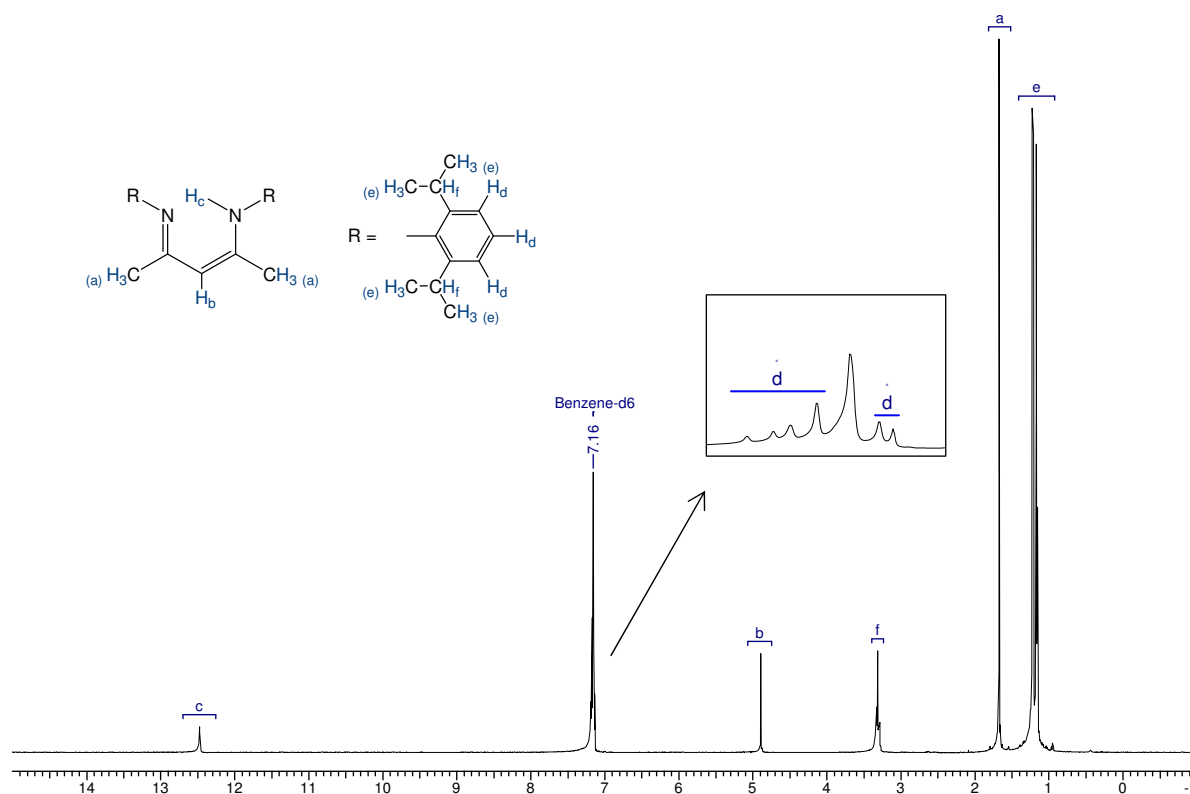


Figura 28. Espectro de ressonância de ^1H do ligante neutro.

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6) ppm: 1,13; 1,15; 1,19; 1,20 (d.d., 12H, CH_3CHCH_3), 1,65 (s, 6H, CH_3), 3,32(m, 2H, CH_3CHCH_3), 4,89 (s, 1H, C=C tautômero), 7,14 - 7,21 (m, 6H, aromático), 12,48 (s, 1H, NH).

4.2.5. Análise de RMN de ^{13}C

A Figura 29 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C e as atribuições dos carbonos do ligante neutro em benzeno deuterado.⁹⁷

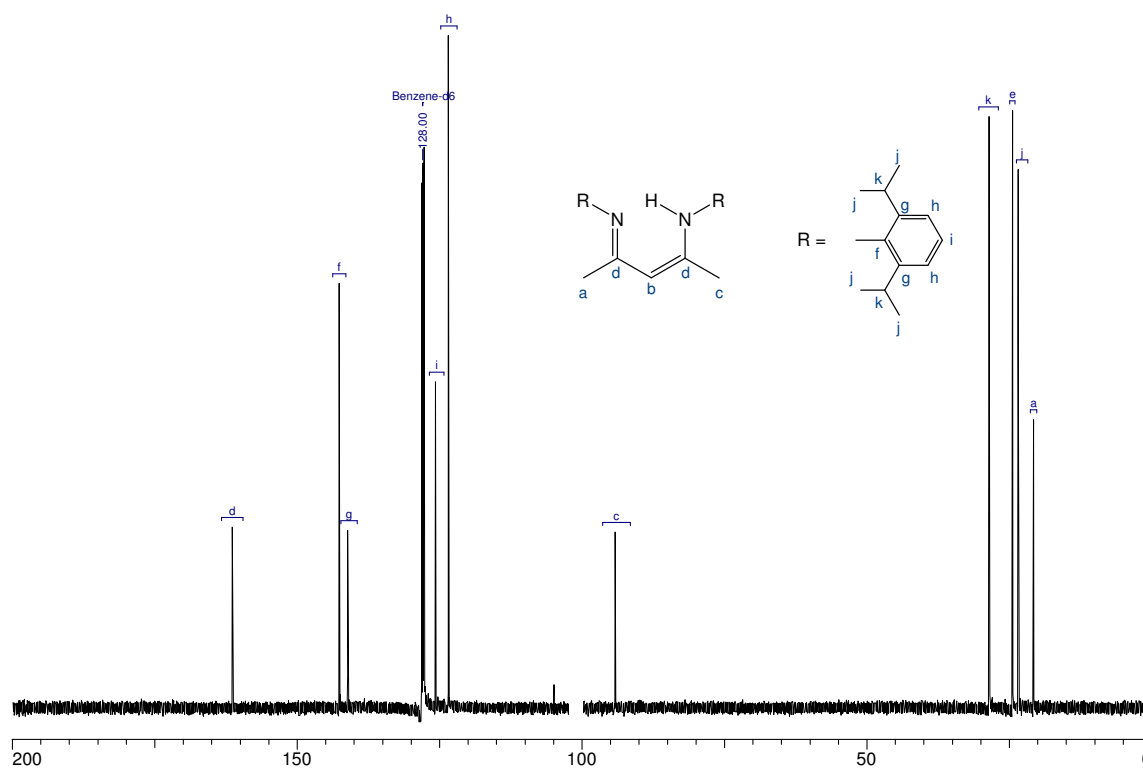


Figura 29. Espectro de ressonância de ^{13}C do ligante neutro

RMN ^{13}C (75 MHz, C_6D_6) ppm: 20,77 (CH_3), 24,47 (CH_3), 23,43 (CH_3CHCH_3), 28,60 (CH_3CHCH_3), 94,24 (C=C), 123,55 (m-C), 125,82 (p-C), 141,21 (o-C), 142,73 ($\text{C}_{\text{aro-N}}$), 161,46 (C=N).

Tendo em vista as caracterizações realizadas, pode-se afirmar que a síntese do ligante foi bem sucedida, e que este apresenta alto grau de pureza.

4.3. Síntese e Caracterização do Complexo de Samário

A síntese do complexo $\text{CpSm}(\text{DIPPh})\text{Br}$ apresentou várias dificuldades e várias tentativas de síntese foram realizadas, sendo muitas delas ineficientes para formar a espécie ativa na polimerização do MMA. Muitos fatores influenciaram na atividade catalítica dos complexos, cada um deles será discutido a seguir. Também foi complicada uma caracterização efetiva da estrutura do complexo, que se daria satisfatoriamente através de uma análise de difração de raios-X de monocristal, o que não foi possível, pois não obtivemos um cristal. O baixo tempo de vida da espécie catalítica é um típico problema de alguns sistemas organolantanídeos, pois são altamente sensíveis à umidade e à presença de oxigênio.

4.3.1. Solvente

Tentativas para a síntese do complexo utilizando tolueno e hexano como solventes se mostraram ineficientes devido à insolubilidade do material de partida (brometo de samário), o que tornou inviável a aplicação dos mesmos. O tetraidrofurano (THF) mostrou-se o melhor solvente, pois parcialmente solubiliza o brometo de samário(III) e, ao adicionarmos o ligante desprotonado, este totalmente solubiliza o sal, formando uma solução amarelada.

4.3.2. Estequiometria de reagentes

A Tabela 6 apresenta a estequiometria dos reagentes utilizados na síntese dos complexos, sendo que os complexos A a E não foram ativos na polimerização do MMA. Nos ensaios C e E foram utilizados 2 mol de ciclopentadieneto de sódio. A ausência de atividade catalítica, pode estar associada à formação de diferentes compostos que apresentam uma maior estabilidade, provavelmente alcançada pela ocupação da esfera de coordenação do metal com mais de um ligante volumoso (Cp).

Tabela 6. Relação molar dos reagentes utilizados.

Ensaio	A	B	C	D	E	F
SmBr ₃	1	1	1	1	1	1
DIPPh-Li	1	2	1	1	1	1
Butil lítio	0	0	0	1	2	2
NaCp	1	1	2	1	2	1
Atividade ?	não	não	não	não	não	sim

4.3.3. Ordem de adição

A ordem de adição é um fator fundamental na síntese do complexo. A Tabela 7 apresenta todas as tentativas realizadas variando a adição dos reagentes. É importante destacar que em todos os casos, quando o ligante neutro foi adicionado diretamente ao brometo de samário e depois ionizado com butil-lítio, o produto dessa reação mostrou-se ineficiente para polimerização, sendo, portanto imprescindível que o ligante seja previamente ionizado e só então adicionado ao sal de samário. A adição de butil-lítio antes do ânion ciclopentadieneto foi considerada importante, pois como é inserido com excesso (conforme será descrito no próximo item), eliminam-se possíveis traços de água que, durante a adição do ciclopentadieneto de sódio poderia suficientemente reagir com o mesmo, o que se traduz em perda de reagente. A adição de butil-lítio antes do DIPPh-Li leva à formação de um sal esverdeado de samário insolúvel e sem atividade na polimerização. **Quando o ciclopentadieneto era inserido antes do ligante DIPPh-Li, esse não foi capaz de deslocar o Cp e se coordenar ao metal, não formando o complexo que pode gerar a espécie cataliticamente ativa.**

Tabela 7. Quadro da ordem de adição dos reagentes para a síntese do complexo.

<i>Reagente</i>		<i>Ordem de adição</i>		
SmBr ₃	1	1	1	1
DIPPh-Li	2	3	3	2
CpNa	3	4	2	4
Butil Lítio	4	2	4	3
Atividade ?	não	não	não	sim

4.3.4. Espectroscopia na região do UV-vis

Numa tentativa de verificar a formação do complexo, uma comparação dos espectros de UV-vis evidencia a complexação dos ligantes ao centro metálico à medida que estes vão sendo introduzidos na reação. A Figura 30 representa esse conjunto de espectros. É possível observar o deslocamento do máximo de absorção ao longo da síntese, devido à perturbação induzida pela coordenação do metal. A banda em questão é designada como uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$.¹⁰¹ Não há uma participação direta dos anéis aromáticos nesse deslocamento, pois não possuem simetria adequada para que seus orbitais possam interagir com os orbitais envolvidos na transferência de carga; ou seja, eles não acomodam a carga do ligante ionizado, contribuindo indutivamente, e de forma igual, nos deslocamentos observados.

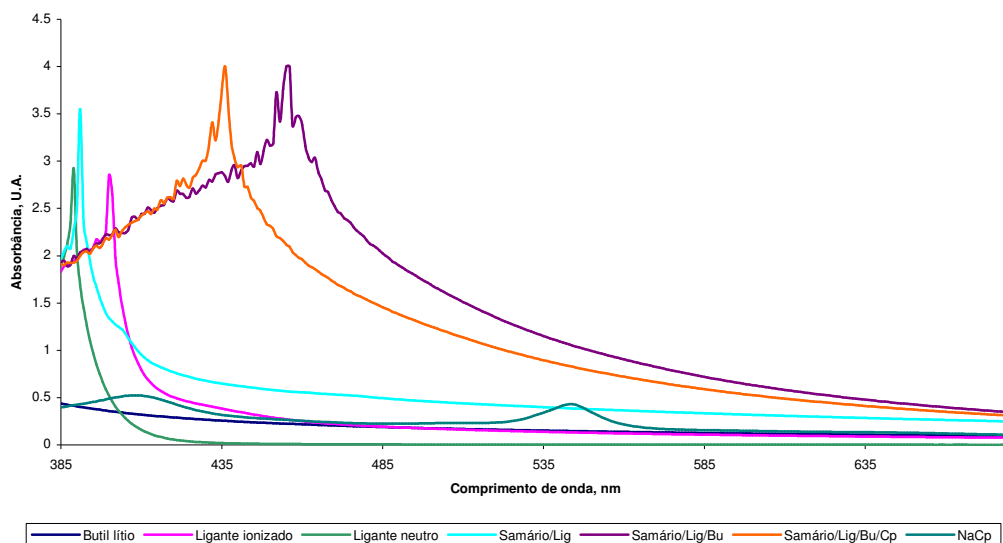


Figura 30. Espectros de absorção dos ligantes e complexos durante a síntese.

O ciclopentadieneto de sódio apresenta duas bandas discretas de absorção em 544 e 411 nm. O ligante neutro apresenta um máximo de absorção em 390 nm. Ao ser desprotonado, esse máximo se desloca para 400 nm.

A adição do DIPPh-Li ao brometo de samário promove o deslocamento do máximo de absorção para 391 nm, mas um alargamento é observando quando comparado ao espectro do DIPPh-H (neutro). Butil-lítio e ciclopentadieneto de sódio contribuem finalmente para formar a espécie final, que tem um máximo de absorção em 436 nm, o que provavelmente se deve à coordenação dos ligantes ao centro metálico.

Não é evidente outra absorção nessa espécie, podendo possíveis absorções, como as do ciclopentadieneto, que podem estar encobertas devido ao alargamento presente.

4.3.5. Espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES) e análise de brometo

Realizou-se uma análise do teor de samário do complexo sintetizado a partir do material calcinado, assim como a análise de brometo. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Análises do teor de samário e brometo no complexo sintetizado

Espécie	% Sm _{calc.}	% Sm _{obs.}	% Br _{calc.}	% Br _{obs.}
Cp(DIPPh)SmBr	21,09	17,65	11,21	9,46
Cp(DIPPh)SmBr.2THF	17,54		9,32	

Os dados obtidos revelam que a provável estrutura do complexo é aquela coordenada a duas moléculas de tetraidrofurano.

4.4. Polimerização do metacrilato de metila

Os resultados de polimerização são apresentados na Tabela 9. Com o aumento da razão molar monômero/catalisador ($[M]/[C]$) observa-se que a atividade primeiramente aumenta até um máximo de 17.900 g de polímero por mol de samário por hora, obtido para uma razão molar $[M]/[C]$ de 131, e então diminui. A Figura 31 ilustra bem os resultados alcançados.

A conversão alcança um máximo de 77,8 % a uma razão molar monômero/catalisador $[M]/[C]$ de 73 e atividade de $11.400 \text{ g (mol Sm)}^{-1} \text{ h}^{-1}$. A curva de GPC é monomodal, o que indica que reações laterais não ocorrem sob as condições de polimerização estudadas. A massa molar do polímero aumenta proporcionalmente com o aumento da razão molar $[M]/[C]$, atingindo um M_n máximo de $25.200 \text{ g mol}^{-1}$ para uma razão molar monômero/catalisador de 263.

Uma proporcionalidade inversa entre a massa molar e a concentração do catalisador foi também observada por Yasuda et al.⁸¹, que atribuiu esse efeito ao número de sítios ativos presentes na mistura reacional (o menor número de sítios ativos induz a um maior número de inserções de monômero à cadeia polimérica, induzindo o crescimento da massa molar).

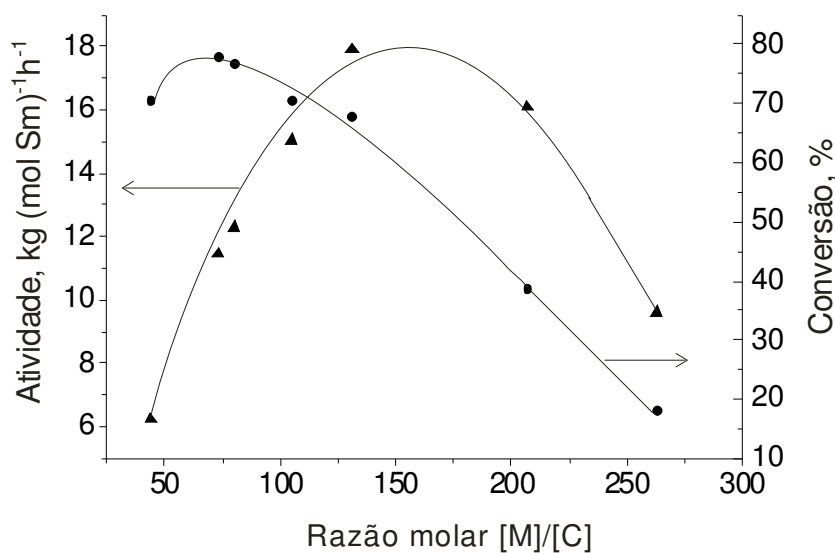


Figura 31. Conversão (●) e atividade (▲) em função da razão molar monômero/catalisador, [M]/[C] (condições: temperatura 0 °C, 30 min de reação).

A isotaticidade do polímero foi baixa para razões molares monômero/catalisador abaixo de 100, entretanto, alcançou valores de 60 % ou mais para razões molares [M]/[C] acima de 100. A taticidade e a massa molar do polímero são fortemente influenciadas pela quantidade de sítios ativos presentes no meio reacional. Para razões molares [M]/[C] elevadas (baixas concentrações de catalisador), isto significa uma menor número de sítios ativos, obtendo-se massas molares e isotaticidade maiores, evidenciando a boa estabilidade dos sítios ativos nas condições de reação. A preferência pela espécie isotática é devido ao fato que, com a diminuição dos sítio ativos presentes, ocorrem um maior número de inserções por sítio ativo a uma velocidade que tende a aumentar, o que impede a mudança do centro de inversão do sítio ativo, gerando a preferência pela espécie isotática.

Yao et al.⁸⁸, utilizando um complexo divalente de DIPPh-itérbio, com uma razão

molar monômero/catalisador de 200, obtiveram polímeros com massas molares ao redor de $60,000 \text{ g mol}^{-1}$ (M_n), entretanto, com taticidade oposta (predominou a espécie sindiotática) e uma ampla distribuição de massa molar, M_w/M_n ao redor de 3,0, quando comparados a esse estudo.

Tabela 9. Efeito da razão molar monômero/catalisador, $[M/C]$, sobre a polimerização do metacrilato de metila.

$[M]/[C]^a)$	Atividade ^{b)}	Conv. %	$M_w^c)$	$M_n^c)$	$M_{n \text{ calc}}^c)$	M_w/M_n	Taticidade		
							mm%	mr%	rr%
44	6,2	70,6	24,0	19,5	4,98	1,23	43	49	8
73	11,4	77,8	28,1	21,5	7,48	1,31	46	52	2
80	12,3	76,6	32,5	23,8	8,21	1,36	46	54	0
105	15,0	70,4	34,2	24,9	10,8	1,38	59	41	0
131	17,9	67,6	32,1	23,6	15,0	1,36	58	42	0
207	16,1	38,6	32,9	24,0	24,9	1,37	65	29	6
263	9,6	18,0	34,2	25,2	26,9	1,36	67	33	0

Condições: solvente: tolueno (3 mL), 0°C , 30 min. a) Razão molar monômero/catalisador; b) $\text{kg (mol Sm)}^{-1} \text{ h}^{-1}$; c) massa molar média em $(\times 10^{-3}) \text{ g mol}^{-1}$; $M_n \text{ calc}$ é o valor esperado.

4.4.1. O efeito da temperatura

Os dados referentes ao efeito da temperatura na polimerização são apresentados na

Tabela 10. Ao elevar-se a temperatura de reação de -15 a 25°C , a atividade catalítica gradualmente aumenta a um valor máximo em 0°C e então decresce. Essa queda na atividade catalítica em temperaturas acima de 0°C é consistente com outras polimerizações de metacrilato de metila mediadas por lantanídeos.¹⁰² A Figura 32 ilustra este decréscimo.

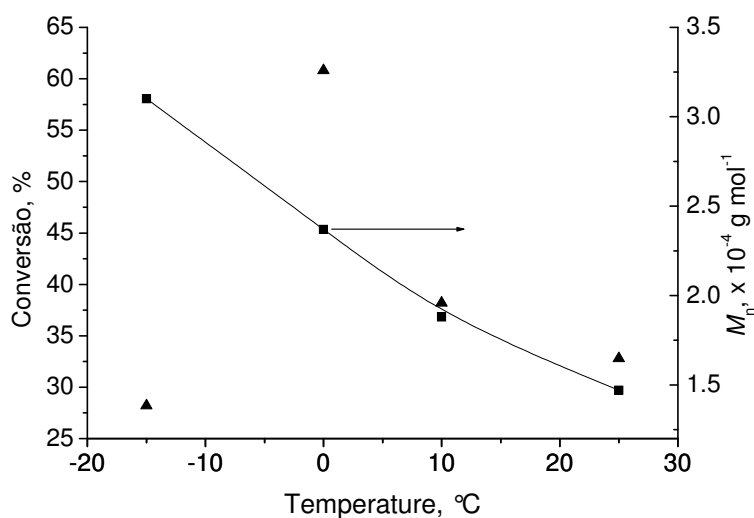


Figura 32. Conversão (▲) e massa molar do polímero (■) em função da temperatura. (Condições: razão molar $[M]/[C]$ de 104, 30 min).

Reações laterais do sítio ativo estão em constante competição com o processo de propagação de cadeia, resultando em uma perda da eficiência catalítica em temperaturas elevadas. A energia de ativação de polimerização é relativamente alta e, à temperaturas inferiores a 0 °C, a reação fica muito lenta pois não consegue superar essa barreira, o que provocou uma baixa conversão (28,2 %). Utilizando temperaturas ao redor de 0 °C, o catalisador apresenta uma boa estabilidade, com conversões acima de 60% e produzindo um polímero com massa molar de 23.700 g mol⁻¹ e polidispersidade de 1,37. Abaixo de -15 °C, a atividade do catalisador é muito baixa para fornecer conversões aceitáveis.

Tabela 10. Efeito da temperatura sobre a polimerização do metacrilato de metila.

Temp. °C	atividade ^{a)}	conv. %	$M_w^{b)}$	$M_n^{b)}$	M_w/M_n	Taticidade		
						mm%	mr%	rr%
-15	5,9	28,2	46,5	31,0	1,50	61	33	6
0	12,7	60,8	32,4	23,7	1,37	63	37	0
10	8,0	38,2	24,4	18,8	1,30	63	32	5
25	6,9	32,8	17,8	14,7	1,21	60	33	7

Condições: solvente tolueno (3 mL), 30 min, razão molar, $[M]/[C] = 104$; a) kg (mol Sm)⁻¹ h⁻¹; b) massa molar média em (x10⁻³) g mol⁻¹

4.4.2. Dependência do Tempo

Os dados de polimerização relativos aos estudos de dependência do tempo são apresentados na Figura 33. As conversões aumentam durante os primeiros 60 minutos. Após esse período o monômero é quase completamente consumido e os processos de terminação de cadeia predominam.

A massa molar do polímero aumenta quase linearmente durante os primeiros 30 minutos com 66,8 % de conversão, quando então estabiliza, indicando que a partir deste tempo, processos de transferência de cadeia ocorrem.

Uma excelente conversão de 96 % foi obtida após 60 minutos de polimerização, gerando um polímero de massa molar, M_n , de $21.700 \text{ g mol}^{-1}$ e uma isotaticidade de 63 %.

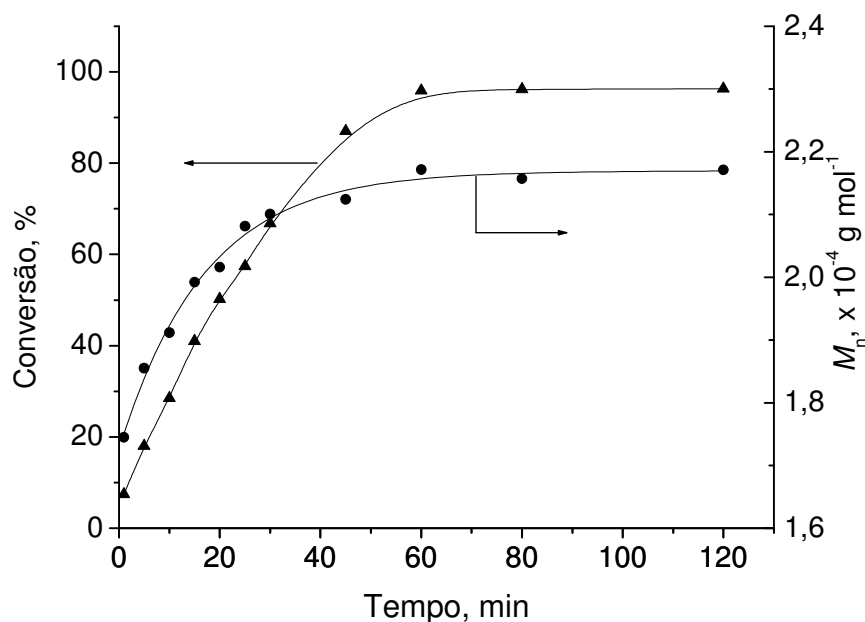


Figura 33. Dependência do tempo na polimerização do metacrilato de metila (condições: razão molar $[M]/[C]$ de 104, 0°C , solvente tolueno, 3 mL).

Considerando 100 g mol^{-1} a massa molar do monômero, a uma razão molar monômero:catalisador de 100:1 e 100 % de conversão esperava-se um polímero de

massa molar em torno de $10.000 \text{ g mol}^{-1}$. O fato de se alcançar um polímero de massa molar da ordem de $25.000 \text{ g mol}^{-1}$ sem nunca atingir a conversão total implica que apenas 40 % dos átomos de samário são sítios ativos. Uma polidispersividade em torno de 1,4 sugere que a propagação seja mais rápida que a iniciação.

Uma possível explicação para o baixo teor de sítios ativos seria a alta reatividade e instabilidade dos lantanídeos, pois água presente no meio reacional pode coordenar-se ao sítio ativo, desativando-o.

4.4.3. Espectroscopia na região do infra-vermelho

O espectro da região do infra-vermelho do PMMA feito em pastilha de KBr exhibe detalhes do grupo funcional presente, como se observa na Figura 34. Há uma banda muito intensa em 1730 cm^{-1} que corresponde ao estiramento do grupo carbonil ($\text{C}=\text{O}$). Há outras bandas na região de $2900\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$, relativas aos estiramentos de C-H .

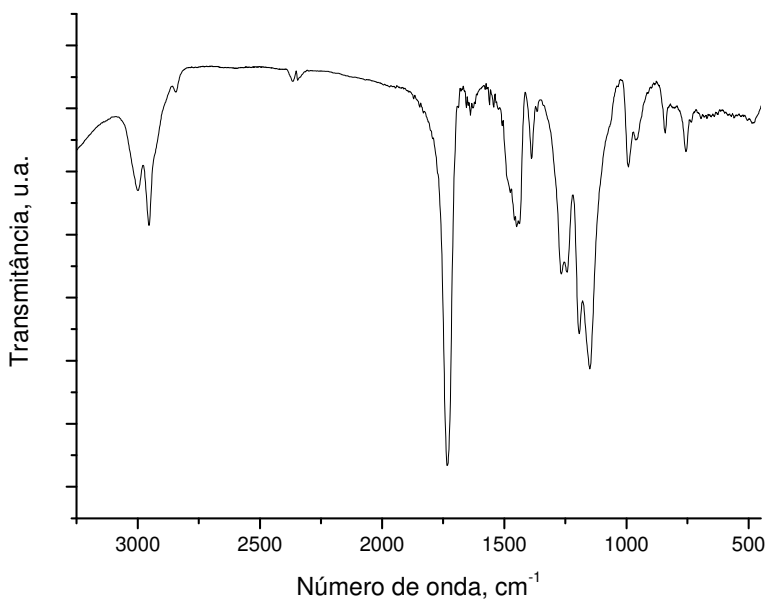


Figura 34. Espectro da região do infra-vermelho do PMMA

Quatro bandas de absorção no intervalo entre $1300\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à vibração $\nu_a(\text{C-C-O})$ acoplada com a vibração $\nu(\text{C-O})$ do éster. Essas bandas são típicas de polimetacrilatos, mas elas se sobrepõem com um aumento do comprimento

da cadeia lateral.¹⁰³

4.4.4. Análise de ressonância magnética nuclear de ^{13}C .

Os espectros de RMN de ^{13}C foram utilizados para determinar a taticidade do PMMA. A Figura 35 representa um espectro típico de ressonância magnética computadorizada, com uma deconvolução feita em computador no programa “Mestre-C®”, de modo a enfatizar a região de deslocamento químico das metilas. Como elucidado por Ferguson e Overall¹⁰², um padrão distinto ocorre na região de deslocamento químico das $\alpha\text{-}^{13}\text{CH}_3$ (15,5 – 23,3 ppm), que permite determinar a taticidade do polímero. O pico a 16,4 ppm corresponde à porção sindiotática (rr), o pico a 18,9 ppm corresponde ao atático (mr) e o grupo de picos bem definidos entre 20,9 e 22,4 ppm corresponde ao PMMA isotático. A integração desses picos permite o cálculo da taticidade dos polímeros, que é certamente afetada pelas condições de reação. Apesar da variação de temperatura na faixa de -15 a 25 °C, taticidades similares foram observadas. Esta, porém, é fortemente influenciada pela razão molar monômero/catalisador, $[\text{M}]/[\text{C}]$, gerando uma isotaticidade de 67 % para uma razão molar $[\text{M}]/[\text{C}]$ de 263 a 0 °C. Este resultado claramente mostra que os sítios ativos são estáveis em razões molares elevadas, devido à rápida coordenação do monômero ao complexo de samário.

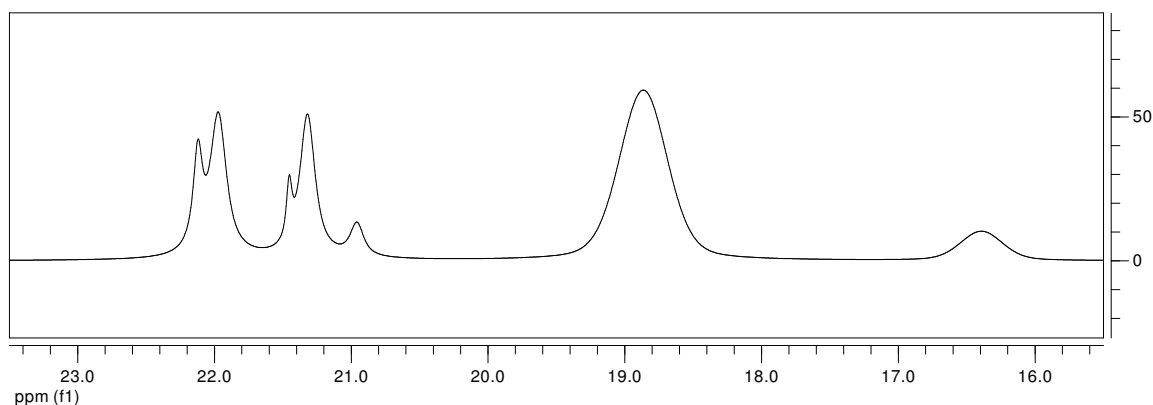


Figura 35. Espectro de RMN de ^{13}C da região da $\alpha\text{-CH}_3$ de uma amostra de PMMA.

4.4.5. Análise termogravimétrica, TGA

As análises de TGA foram realizadas em atmosfera oxidante (ar sintético, fluxo 100 mL.min) com uma taxa de aquecimento de 15°C/min. O termograma representativo, bem como sua derivada, estão representados na Figura 36.

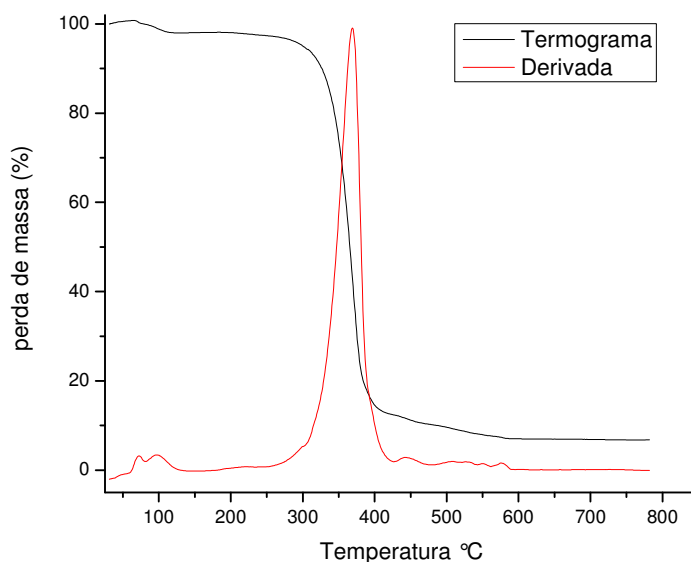


Figura 36. Termograma do poli(metacrilato de metila), sob atmosfera oxidante e uma taxa de aquecimento de 15°C/min.

Todos os polímeros analisados apresentaram somente um pico de perda de massa, o que indica que os mesmos possuem grupos terminais saturados e, portanto, que o polímero possui uma estabilidade térmica maior do que se tivesse ligações duplas terminais.^{78,104,105.} Há uma perda próxima de 100 °C devido a presença de água. O resíduo presente é de óxido de samário.

Polímeros com insaturações terminais são susceptíveis a cisões de cadeia por duplas terminais e isso ocorre em temperaturas próximas de 200°C, sendo portanto o primeiro estágio da decomposição do polímero. Em temperaturas da ordem de 300°C o polímero começa a sofrer cisão aleatória de cadeia sendo, portanto, o segundo estágio de decomposição do mesmo.

4.4.6. Calorimetria diferencial de varredura, DSC

O PMMA não apresenta ponto de fusão, somente uma transição vítrea, pois o polímero é completamente amorfo. O termograma típico do polímero está representado na Figura 37.

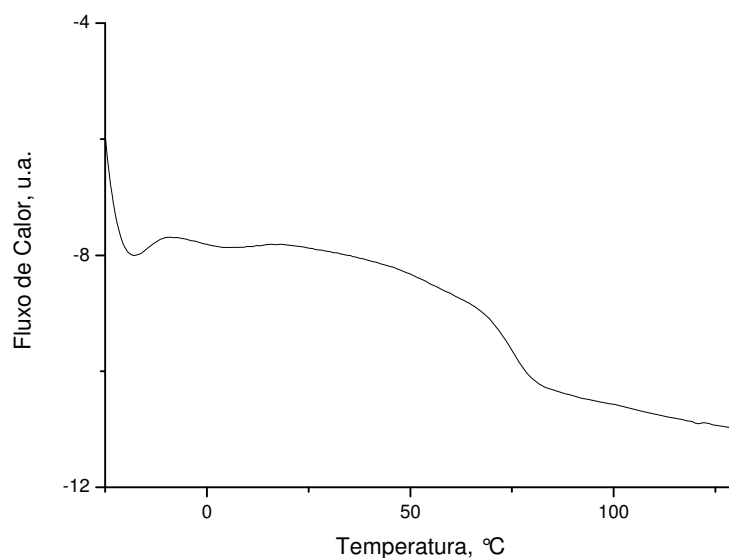


Figura 37. Termograma do poli(metacrilato de metila)

Normalmente, a transição vítrea do polímero é dependente da massa molar, contudo esse efeito não foi observado no PMMA a partir de massa molares superiores a $15.000 \text{ g mol}^{-1}$, tornando a T_g uma função da estereoquímica do polímero, ou seja, da taticidade e, portanto, das interações dos grupos substituintes da cadeia polimérica, a metila e a carboxila.

Como já descrito na introdução, poli(metacrilato de metila), hipoteticamente, 100 % isotático, atático ou sindiotático, possui uma transição vítrea definida de 43, 105 e 160°C , respectivamente.⁷⁴ Através de uma equação (pág. 22) é possível calcular a T_g do PMMA.

A Tabela 11 exemplifica esses resultados, comparando as transições vítreas dos polímeros obtidos na Tabela 9.

Tabela 11. Comparação entre a transição vítrea estimada e o valor real.

Entrada	[M]/[C]	Taticidade			Tg estimada (°C)	Tg real (°C)
		mm	mr	rr		
1	44	43	49	8	83	79
2	73	46	52	2	78	75
3	80	46	54	0	76	76
4	105	59	41	0	68	63
5	131	58	42	0	69	70

A porção sindiotática presente em alguns polímeros faz com que eles tenham uma maior interação com os grupos substituintes da cadeia central; essa maior interação dos grupos substituintes leva a uma menor mobilidade da cadeia e, por consequência, o aumento na temperatura de transição vítrea. A conformação presente nos polímeros isotáticos apresenta uma interação menos efetiva entre os substituintes da cadeia; sendo assim, a cadeia central se torna menos rígida e a temperatura de transição vítrea do polímero diminui.^{106,107,108} Os valores apresentados na Tabela 11 são concordantes com os resultados encontrados através da análise de DSC, considerando desvios inerentes da técnica. Também se deve observar que a equação considera os dados de taticidade que foram obtidos através da ressonância magnética nuclear, o que também provoca alguns desvios no resultado final.

5. CONCLUSÕES

O ligante foi sintetizado com sucesso, assim como a síntese do brometo de samário(III) anidro. A caracterização do complexo se mostrou difícil, contudo ficou provado que o ligante imínico e o ânion ciclopentadienílico complexaram-se ao centro metálico, pelas análises de ICP e argentimetria, contudo não se tem certeza a respeito da espécie ativa, obtida a partir da alquilação com butil-lítio.

O complexo $\text{CpSm}(\text{DIPPh})\text{Br}$ foi preparado e apresentou atividade na polimerização de metacrilato de metila. A temperatura de polimerização e a razão molar monômero/catalisador, $[\text{M}]/[\text{C}]$, foram considerados os principais fatores que influenciam a atividade catalítica.

A variação da razão $[\text{M}]/[\text{C}]$ mostrou uma inversa proporcionalidade com a conversão, contudo, o aumento da massa molar do catalisador não se tornou evidente devido a desativação do catalisador antes que esse efeito se tornasse pronunciado. O estudo da variação da temperatura de reação mostrou que a temperaturas superiores a 0°C há uma redução na massa molar e uma redução da conversão, e que em temperaturas inferiores a 0°C eram condições adversas para romper a barreira criada pela energia de ativação da polimerização, o que gerou uma baixa conversão.

O estudo da dependência do tempo revelou que a massa molar do polímero aumenta quase linearmente durante os primeiros 30 minutos com 66,8 % de conversão, quando então estabiliza, indicando que a partir deste tempo, processos de transferência de cadeia ocorrem. Uma excelente conversão de 96 % foi obtida após 60 minutos de polimerização,

Assim, através de uma cuidadosa escolha das condições ideais de polimerização (0°C , razão molar $[\text{M}]/[\text{C}]$ de 100, 1 hora de reação), um polímero predominantemente isotático (mm de 63 %) e moderadamente disperso ($M_w/M_n < 1,4$) foi obtido, alcançando uma massa molar superior a $25.000 \text{ g mol}^{-1}$.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Greenwood, N.M.; Earshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Ed.; Pergamon Press, Grã Bretanha, 1984.
- 2) Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*: Tradução Toma, H. E., Rocha, R. C.; Ed.; Edgard-Blücher Ltda.: São Paulo, 1999, cap. 29.
- 3) Moeller, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Ed.; Pergamon Press: Nova Iorque, 1975, vol. 26.
- 4) Vicentini, G., Zinner, L. B., Carvalho, L. R.F.; *Produção e Aplicações das Terras-Raras Um Campo Pouco Explorado no Brasil* - USP/SP 1980
- 5) Evans, W.J.; *The chemistry of the metal-carbon bond*; Ed.; John Wiley & Sons, 1982.
- 6) Pearson, R.G.; *J. Chem. Educ.* **45** (1968) 581.
- 7) Kilbourn, B.T.; *A Lanthanide Lanthology*, MolyCorp Inc., White Plains: New York, 1993.
- 8) Maestro, P.; *J. Less-Common Met.* **111**(1985) 43.
- 9) Abrão, A.; *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, Rio de Janeiro: Série Tecnologia Mineral Nº 66 CETEM/CNPq, 1994.
- 10) Ronda, C.R.; *J. Alloys Compd.* **275** (1998) 669.
- 11) Ronda, C.R.; Jüstel, T.; Nikol, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 3084.
- 12) REisfeld, R.; *Inorg. Chim. Acta*, **140** (1987) 345.
- 13) Kuriki, K.; Koike, Y.; Okamoto, Y.; *Chem. Rev.* **102** (2002) 2347.
- 14) Yam, V.W-W.; Lo, K.K-W.; *Coord. Chem. Rev.* **184** (1998) 157.
- 15) Niinistö, L.; *Inorg. Chim. Acta* **140** (1987) 339.
- 16) Trovarelli, A.; Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G.; *Catal. Today* **50** (1999) 353.
- 17) Maestro, P.; Huguenin, D.; *J. Alloys Compd.* **225** (1995) 520.
- 18) Evans, W.J.; *Polyhedron* **6** (1987) 803.
- 19) Schumann, H.; Meese-Marktscheffel, J.A.; Esser, L.; *Chem. Rev.* **95** (1995) 865.
- 20) Edelmann, F.T.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 2466.
- 21) Hou, Z.; Wakatsuki, Y.; *J. Organomet. Chem.* **647** (2002) 61.
- 22) Coates, G.E.; Green, M. H.; Powell, P.; Wade, K.; *Princípios de Química Organometálica*, Ed.; Editorial Reverté, Barcelona, 219 (1975).
- 23) Birmingham, J.M.; *Advances in Organometallic Chemistry*, Ed.; Academic Press, Nova Iorque (1964) Vol. 2.
- 24) Heslop, R.B.; Jones, J.; "Inorganic Chemistry", *Elsevier Publishing Company*, cap 30 (1976)
- 25) Gysling, H.; Tsutsui, H.M.; *Adv. Organomet. Chem.*, **9** (1970) 361.
- 26) Evans, W.J.; *J. Organomet. Chem.*, **250** (1983) 217.
- 27) Schumann, H.; *Angew Chem., Int. Ed. Engl.*, **23** (1984) 474.
- 28) Birmingham, J.M.; Wilkinson, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954) 6210 .
- 29) Kaltsoyannis, N.; Scott, P.; "The f elements", *Oxford Science Publications* (1999).
- 30) Molander, G.A.; Winterfeld, J.; *J. Organomet. Chem.*, **524** (1996) 275.
- 31) Watson, P.L.; Parshell, G.W.; *Acc. Chem. Rev.*, **18** (1985) 51.
- 32) Watson, P.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 337.
- 33) Ballard, D.G.H.; Courtis, A.; Holton, J.; McMeeking, J.; Pearce, P.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1978) 994.
- 34) Zhao, J.; Yang, M.; Shen, Z.; Zheng, Y.; *Makromol. Chem.*, **192** (1991) 309.
- 35) Kagan, H.B.; *Inorg. Chim. Acta*, **140** (1987) 3.
- 36) Shen, Z.; *Inorg. Chim Acta*, **140** (1987) 7.
- 37) Quian, C.; Deng, D.; Ye, C.; Xie, Z.; Ge, Y.; Li, Y.; Gu, Y.; *Inorg. Chim. Acta*, **140** (1987) 21.
- 38) Murinov, Y.I.; Monakov, Y. B.; *Inorg. Chim. Acta*, **140** (1987) 25.

- 39) Evans, W.J.; Engerer, S.C.; Piliero, P.A.; Wayda, A.L.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1979) 1007.
- 40) Beletskaya, L.P.; Magomedov, G.K.I.; Voskoboinikov, A.Z.J.; *J. Organomet. Chem.*, **385** (1990) 289.
- 41) Li, Y.; Ouyang, J.; *J. Makromol. Sci. Chem.*, **A24** (1987) 227.
- 42) Bourget-Merle, L.; Lappert, M.F.; Severn, J.R.; *Chem. Rev.* **102** (2002) 3031.
- 43) Hitchcock, P.B.; Lappert, M.F.; Liu, D.-S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 2637.
- 44) Lappert, M.F.; Liu, D.-S.; *J. Organomet. Chem.* **500** (1995) 203.
- 45) Bailey, P.J.; Dick, C.M.E.; Fabre, S.; Parsons, S.; *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2000) 1655.
- 46) Richeson, D.S.; Mitchell, J.F.; Theopold, K.H.; *Organometallics* **8** (1989) 2570.
- 47) Hitchcock, P.B.; Lappert, M.F.; Layh, M.; *Chem. Commun.* (1998) 2179.
- 48) Randall, D. W.; DeBeer, G.S.; Holland, P.L.; Hedman, B.; Hodgson, K.O.; Tolman, W.B.; *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 11632.
- 49) Deng, L.; Schmid, R.; Ziegler, T.; *Organometallics* **19** (2000) 3069.
- 50) Kim, W.-K.; Fevola, M.J.; Liable-Sands, L.M.; Rheingold, A. L.; Theopold, K.H. *Organometallics* **17** (1998) 4541.
- 51) Kakaliou, L.; Scanlon, W.J.; Qian, B.; Baek, S.W.; Smith, M.R.; Motry, D.H.; *Inorg. Chem.* **38** (1999) 5964.
- 52) Deelman, B.-J.; Lappert, M. F.; Lee, H.-K.; Mak, T. C. W.; Leung, W.-P.; Wei, P.-R.; *Organometallics* **16** (1997) 1247.
- 53) Deelman, B.-J.; Hitchcock, P.B.; Lappert, M.F.; Lee, H.H-K.; Leung, W-P.; *J. Organomet. Chem.* **513** (1996) 281.
- 54) Dellman, B.-J.; Lappert, M.F.; Leung, W-P.; Lee, H-K.; Mak, T.C.W.; *Organometallics* **17** (1999) 1444.
- 55) Vollmerhaus, R.; Rahin, M.; Tomaszewski, R.; Xin, S.; Taylor, N.J.; Collins, S. *Organometallics* **19** (2000) 2161.
- 56) Brunner, H.; Rahman, A.F.M.M.; *Z. Naturforsch. B* **38** (1983) 132.
- 57) Chanberlain, B.M.; Cheng, M.; Moore, D.R.; Ovitt, T.M.; Lobkovsky, E.B.; Coates, G.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 3229.
- 58) Cheng, M.; Attygalle, A.B.; Lobkovsky, E.B.; Coates, G.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 11583.
- 59) Cheng, M.; Moore, D.R.; Reczek, J.J.; Chanberlain, B.M.; Lobkovsky, E.B.; Coates, G.W. *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 8738.
- 60) Cheng, M.; Lobkovsky, E.B.; Coates, G.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 11018.
- 61) Prust, J.; Most, K.; Muller, I.; Alexopoulos, E.; Stasch, A.; Usón, I.; Roesky, H.W.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **40** (2001) 4463.
- 62) Zhang, J.; Gao, H.; Ke, Z.; Bao, F.; Zhu, F.; Wu, Q.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **231** (2005) 27.
- 63) Vela, J.; Smith, J.M.; Yu, Y.; Ketterer, N.A.; Flaschenriem, C.J.; Lachicotte, R. J.; Holland, P.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 7857.
- 64) Dress, D.; Magull, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994) 814.
- 65) Ihara, E.; Koyama, K.; Yasuda, H.; Kanehisa, N.; Kai, Y.; *J. Organomet. Chem.* **574** (1999) 40.
- 66) Yao, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Z.; Shen, Q.; Yu, K.; *Organometallics* **22** (2003) 1882.
- 67) Sánchez-Barba, L.F.; Hughes, D.L.; Humphrey, S.M.; Bochmann, M.; *Organometallics* **24** (2005) 3792.
- 68) Zhang, Z.-Q.; Shen, Q.; Zhang, Y.; Yao, Y.-M.; Lin, J.; *Inorg. Chem. Commun.* **7** (2004) 305.
- 69) Zhang, Z.-Q.; Yao, Y.-M.; Zhang, Y.; Shen, Q.; Wong, W.-T.; *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 3173.
- 70) Sitio da internet plásticos do sado <http://www.plasticos-do-sado.pt/pt/sn/sn3.htm> acessado em 17/11/2005.

- 71) Penzel, E.; [in] *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, 5^a ed., Ed.; VHC Publishers, New York, 1992, Vol. A21, p.157.
- 72) Stickler, M.; Rhein, T.; [in] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6^a ed., Ed.; VCH Publishers, Nova Iorque, 2002.
- 73) Mano, E.L.; Mendes, C.M. *Introdução à Polímeros*, 2^a ed., Ed.; Edgard Blücher LTDA. 1999
- 74) Nemec, J.W.; Bawer Jr, W.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Ed.; John Wiley & Sons, Nova York 1985 Vol.1 p 256.
- 75) Grohens, Y.; Prud'homme, R.E.; Schultz, J.; *Macromolecules* **31** (1998) 2545.
- 76) McCaffrey, V. P.; Harbron, E.J.; Forbes, M.D.E.; *J. phys. Chem.B* **109** (2005) 10686.
- 77) Vacatello, M.; Flory, P. J.; *Macromolecules* **19** (1986) 405.
- 78) Zeng, W.R.; Li, S.F.; Chow, W.K.; *J. Fire Scienc.* **20** (2002) 401.
- 79) Kashiwagi, T.; Inaba, A.; Brown, J.E., Hatada, K.; Kitayama, T.; Masuda, E.; *Macromolecules* **19** (1986) 2160.
- 80) Jensen, T.R.; Yoon, S.C.; Dash, A.K.; Luo, L.; Marks, T.J.; *J.Am.Chem.Soc.* **125** (2003) 14482.
- 81) Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yamashita, M.; *Macromolecules* **26** (1993) 7134.
- 82) Giardello, M.A.; Yamamoto, Y.; Bard, L.; Marks, T.J.; *J. Am.Chem. Soc.* **117** (1995) 3276.
- 83) Lee, M.H.; Hwang, J.-W.; Kim, Y.; Kim, J.; Han, Y.; Do, Y.; *Organometallics* **18** (1999) 5124.
- 84) Qian, C.; Nie, W.; Sun, J.; *Organometallics* **19** (2000) 4134.
- 85) Hou, Z.; Wakatsuki, Y.; *Coord. Chem. Rev.* **231** (2002) 1.
- 86) Boffa, L.S.; Novak, B.M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **133** (1998) 123.
- 87) Boffa, L.S.; Novak, B.M.; *Tetrahedron.* **53** (1997) 15367.
- 88) Yao, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Z.; Shen, Q.; Yu, K. *Organometallics* **22** (2003) 2876.
- 89) Nakahama, S.; Hirao, A.; *Prog. Polym. Sci.* **15** (1990) 299.
- 90) Zune, C.; Jérôme, R.; *Prog. Polym.Sci.* **24** (1999) 631.
- 91) Yasuda, H.; Tamai, H.; *Prog. Polym. Sci.* **18** (1993) 1097.
- 92) Ihara, E.; Amamoto, M.; Inoue, K.; *Polym. Bull.* **50** (2003) 213.
- 93) Moad, G.; Solomon, D.H.; *Aust. J. Chem.* **43** (1990) 215.
- 94) Chirac, A. P. *Rom. Rep. Phys.* **56** (2004) 453.
- 95) César-Oliveira, M.A.F.; Zaioncz, S.; Oliveira, A.R.S.; Almeida, M.C.R.; Zawadzki, S.F.; Akcelrud, L.; Aguiar, M.; Tabak, D.; Lucas, E. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **out/dez**, (1999), 156.
- 96) Gridnev, A.A.; Ittel, S.D.; *Chem. Rev.* **101** (2001) 3611.
- 97) Yao, Y-M; Luo, Y-J; Jiao, R.; Shen, Q.; Yu, K-B; Weng, L-H; *Polyhedron*, **22** (2003) 441.
- 98) Budzelaar, P. H. M.; van Oort, A. B.; Orpen, A. G.; *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1485.
- 99) Brown, D.; Fletcher, S.; Holah, D. G.; *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 1889.
- 100) Pavia, D.; Lampman, L.; Kriz, G. S.; *Introduction to spectroscopy : a guide for students of organic chemistry*, Harcourt Brace: New York, 1996.
- 101) Randall, D.W.; George, S.D.; Holland, P.L.; Hedman, B.; Hogson, K. O.; Tolman, W.B.; Solomon, E.I. *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 11636.
- 102) Ferguson, R.C.; Overnall, D.W.; *Macromolecules* **20** (1987) 1245.
- 103) Willis, H.A.; Zichy, V.J.; Hendra, P.J. *Polymer* **10** (1969) 737.
- 104) Hu, Y.-H.; Chen, C.-Y.; *Polym. Degrad. Stabil.* **82** (2003) 81.
- 105) Dakka, S.M.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **74** (2003) 729.
- 106) Grohens, Y.; Prud'homme, R.E.; Schultz, J.; *Macromolecules* **31** (1998) 2545.
- 107) McCaffrey, V. P.; Harbron, E.J.; Forbes, M.D.E.; *J. Phys. Chem.B* **109** (2005) 10686.
- 108) Vacatello, M.; Flory, P. J.; *Macromolecules* **19** (1986) 405.